

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
H01M 2/02

(11) 공개번호 특 2000-0068921
(43) 공개일자 2000년 11월 25일

(21) 출원번호	10-1999-7004047	(87) 국제 공개번호	WO 1999/13520
(22) 출원일자	1999년 05월 07일	(87) 국제 공개일자	1999년 03월 18일
변역문제출일자	1999년 05월 07일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1998/03942		
(86) 국제출원출원일자	1998년 09월 02일		
(81) 지정국	EP 유럽 특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투 갈 스웨덴 핀란드 사이프러스 국내특허 : 중국 대한민국 미국 인도네시아		
(30) 우선권주장	특원평9-243120 1997년 08월 08일 일본 (JP)		
(71) 출원인	마츠시타 덴끼 산교 가부시키가이샤 일본 오오사카후 가도마시 오오마자 가도마 1006		
(72) 발명자	모리와키 요시오 일본국 오오사카후 가도마시 오오마자 가도마 1006 반지마츠시타덴끼 산교 가부시키 가이샤 나미 이와세 야카라 일본국 오오사카후 가도마시 오오마자 가도마 1006 반지마츠시타덴끼 산교 가부시키 가이샤 나미 기타오카 스무 일본국 오오사카후 가도마시 오오마자 가도마 1006 반지마츠시타덴끼 산교 가부시키 가이샤 나미 이이다 마모루 일본국 오오사카후 가도마시 오오마자 가도마 1006 반지마츠시타덴끼 산교 가부시키 가이샤 나미 마츠모토 이사오 일본국 오오사카후 가도마시 오오마자 가도마 1006 반지마츠시타덴끼 산교 가부시키 가이샤 나미		
(74) 대리인	김영철		

심사청구 : 있음

(54) 전지 및 그 제조방법

요약

발견 요소를 금속외장 케이스(1)에 수납한 전지로서, 그 금속외장 케이스(1)가 원통형, 각형, 혹은 그와 유사한 형상을 갖는, 밀면두께(TA)/측면두께(TB)가 1.2~4.0의 값을 갖는 밀면이 있는 금속 케이스이며, 이 금속외장 케이스(1)는 알루미늄을 주체로 하는 재료로 구성된다. 또 적어도 금속외장 케이스(1)의 전지 내면측에는 얇은 밀면에 무수한 수직의 홈이 형성되어 있는 것, 또 상기 전지 내면측에는 니켈층이 배치된 것이 바람직하다. 이 금속외장 케이스는 드로잉과 아이머닝에 의한 이 가공을 실시함으로써 알루미늄을 주체로 하는 금속외장 케이스(1)를 종래에는 없는 밀면두께(TA)/측면두께(TB)의 값, 즉 1.2~4.0의 값으로 할 수 있다.

도면

도1

영세서

기술분야

본 발명은 1차 전지, 2차 전지 등의 전지에 관한 것으로, 특히 원통형이나 각형(square-shaped) 전지의 금속외장 케이스(금속 케이스)의 개량에 관한 것이다.

최근 휴대용 기기가 더 한층 보급됨에 따라 소형의 1차 전지 및 2차 전지의 수요가 늘어나고 있다. 1차 전지로서는 망간 건전지나 알칼리 망간 건전지, 또 리튬 전지를 주체로 각각의 용도에 따라 다양하게 이용되고 있다. 또 2차 전지로서는 이제까지 알칼리 수용액을 전해액으로서 이용하는 알칼리 축전지인 니켈·카드뮴 축전지, 또는 수소 흡장합금을 음극에 이용한 니켈·수소 축전지가 널리 이용되어 왔으나, 최근에는 더욱 경량이고 에너지 밀도가 높은 것을 특징으로 하는 유기전해액을 이용한 리튬이온 2차 전지가 급격히 시장에 진출되고 있다.

그리고 휴대기기용 소형 2차 전지를 중심으로 전지 형상도 종래의 대표적 형상이었던 원통형, 코인형과 더불어 요즈음에는 각형이 증가하기 시작하여 최근에는 또한 페이퍼형상의 슬림형 전지도 등장하고 있는 상황이다.

이들 전지에 요구되는 성능 중에서 최근의 중요한 경향으로서 전지의 에너지 고밀도화가 있다. 전지의 에너지 밀도에는 크게 두가지의 표시방법이 있다. 그 하나는 체적 에너지 밀도(Wh/l)로, 이것은 전지 소형화의 지표로서 이용된다. 또 하나는 중량 에너지 밀도(Wh/kg)로, 이것은 전지 경량화의 지표로서 이용된다.

이 소형화나 경량화의 지표인 체적 에너지 밀도나 중량 에너지 밀도가 높은 전지가 시장의 요구에 따라 중요시되며 각 전지업체 모두에 전지의 에너지 밀도 경쟁이 치열하다.

전지의 에너지 밀도의 높이를 결정하는 것은 발전 요소를 구성하는 양극이나 음극의 전지 활성물질이 중심이지만, 그 밖에 전해질이나 분리기(separator)도 중요하며, 현재 이들 전지의 에너지 고밀도화를 위한 개량이 매우 활발하게 행해지고 있다.

한편 이들의 발전 요소를 수납하는 전지의 케이스, 즉 전지의 외장 케이스의 소형화, 경량화도 종래에는 무시하게 지나치는 경향이 있었으나 최근 중요한 문제로서 재평가되어 적극적인 개선이 도모되고 있는 상태에 있다. 전지의 외장 케이스를 더욱 얇게 할 수 있다면, 종래와 동일한 형상으로 얇게 한 부분에 더욱 많은 전지 활성물질을 수용하는 것이 가능하게 되어 전지 전체의 체적 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 또 전지의 외장 케이스를 더욱 비중이 가벼운 경량의 재료로 할 수 있다면, 종래와 동일한 형상으로 경량화함으로써 전지 전체의 중량을 저감할 수 있고, 전지의 전체적인 중량 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

이제까지 전지외장 케이스의 체적 에너지 밀도를 향상하는 데 있어 특기할만한 기술로서는 이 공법의 채용이 있다. 종래 철판계의 금속재료를 이용하여 전지 케이스를 제작하는 데에 이제까지 드로잉가공이 주로 이용되고 있었으나 최근 드로잉과 아이머닝의 양쪽을 이용한 미(드로잉과 아이머닝 : drawings and ironing) 공법이 주목받고 있다. 종래의 전지 케이스의 제조방법으로서의 프레스기에 의한 디프 드로잉(deep drawing) 공정을 복수 공정 반복함으로써 소정 형상의 전지 케이스를 제작하는 공법(이하 「드로잉 단독공법」이라 함)과, 일본국 특개평 7-99686호 공보 등에 알려져 있는, 프레스기에 의한 디프 드로잉 공정에 의해 컵형상의 중간제품을 제작한 후, 아이머닝기에 의한 아이머닝 공정에 의해 상기 컵형상의 중간제품으로부터 소정형상의 원통형 전지 케이스를 제작하는 공법, 말하자면 「미 공법」이 알려져 있다.

「미 공법」은 「드로잉 단독공법」에 비해 공정수의 삭감에 의한 생산성의 향상, 케이스측 물력의 두께 감소에 의한 경량화 및 용량증가, 음극부식의 저감 등의 장점이 있어 그 이용률이 높아지고 있다. 그리고 종래에는 상기 제조방법에서 전지 케이스의 내압 강도나 시일부의 강도를 확보하기 위해 전지 케이스 소재로서 비교적 고강도의 니켈도금 강판이 이용되고 있었다. 이 미 공법의 채용에 의해 외장 케이스의 슬림화가 도모되어 전지로서 약 5% 정도의 체적 에너지 밀도의 향상이 가능하게 되었다고 한다.

또 전지의 외장 케이스를 더욱 비중이 가벼운 경량의 재료로 바꾸는 예로서 종래의 압연강판(비중 : 약 7.9g/cc)으로 바꾸어 더욱 경량화가 가능한 알루미늄 합금판(비중 : 약 2.8g/cc)을 채용한 각종 리튬이온 전지의 외장 케이스가 유명하다. 휴대전화용으로 전지의 경량화를 도모한 결과, 그 경우에도 소재를 알루미늄 합금으로 변경함으로써 외장 케이스의 경량화가 도모되어 전지 전체에서 약 10%의 중량 에너지 밀도를 향상시킨 예가 알려져 있다. 그 알루미늄 외장 케이스에 의한 2차 전지의 일례는 일본국 특개평 8-329908호 공보 등에 나타난 것이 있다. 또한 이제까지 알루미늄 혹은 알루미늄 합금을 이용한 전지 케이스의 제작법으로서의 임팩트가공, 드로잉가공이 많이 이용되고 있었다.

또 이제까지 실제로 사용되고 있는 전지에서 전체 전지 중량 중의 외장 케이스가 차지하는 중량비율로서는 전지크기에 따라 얼마간 차이가 있지만 냉간압연강판을 이용한 것으로, 원통형의 니켈·수소 축전지나 리튬이온 2차 전지에서는 10~20wt% 정도이며, 각형의 니켈·수소 축전지나 리튬이온 2차 전지에서는 이것이 30~40wt% 대략 원통형의 2배의 값을 갖고 있었다. 최근 각형의 리튬이온 2차 전지의 외장 케이스 재료에 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 이용함으로써 이 값이 20~30wt%로 저감되어 있다.

이들 전지의 케이스, 즉 전지의 외장 케이스의 소형화, 경량화의 움직임은 이상과 같은 전지의 에너지 밀도의 향상에 대하여 유효하지만, 한편으로 전지는 충전 혹은 방전 반응에 있어서, 물질의 변화를 수반하는 화학반응을 이용하는 것이며, 사용에 있어서 에너지 밀도와 함께 중요하고 무시할 수 없는 성능으로서 품질의 신뢰성 및 안전성이 있다. 방전전을 1차 전지에 있어서는 장기보존에서의 용량확보나 누액방지, 안정된 방전특성 등의 품질의 신뢰성이 불가결하다. 충전전을 반복하는 2차 전지에서는 1차 전지에서 요구되는 특성과 더불어 사이클 수명이나 안전성 등의 성능이 더욱 중요하다.

종래 이 전지의 외장 케이스에 관해 에너지 고밀도화와 품질신뢰성 및 안전성을 모두 만족하는 것이 매우 곤란한 상황이었다. 즉 전지의 외장 케이스에 관하여 에너지 고밀도화를 도모하고자 하면 전지의 변형이나 이상 상태에서는 균열을 발생시켜 전해액이 누액되는 등의 트러블을 수반하는 일이 많았다. 한편, 견고한 외장 케이스로 하면 에너지 고밀도화를 희생하게 되는 일이 많아 이 2개의 트레이드 오프(trade off) 관계를 개선하는 효과적인 방법은 찾지 못하였다.

앞에서 나타낸 외장 케이스를 제작하는 공법으로, 드로잉과 아이머닝에 의한 미 공법에 의한 방법이 얇고 경량인 전지의 에너지 고밀도화와 전지의 품질신뢰성 및 안전성을 비교적 모두 만족하는 우수한 방법이었

으나, 이것에 관해서도 성능향상, 품질신뢰성 및 안전성의 개선이 더욱 요구되고 있었다.

이와 같은 1차 전지, 2차 전지의 시장에서의 전지의 소형화, 경량화의 요망은 강하고, 더욱 편리성이 요구되고 있다. 한편으로는 이들 전지의 품질신뢰성 및 안전성은 필요불가결하며, 종래는 전지의 소형화, 경량화를 가능하게 하는 전지의 에너지밀도 향상과 전지의 품질신뢰성 및 안전성을 모두 만족하는 것이 불충분하였다.

또 알루미늄계 금속재료를 외장 케이스를 제작하는 공법에 관해서는 종래의 방법으로는 외장 케이스의 슬림화가 불충분하여 결과적으로 전지의 소형화, 경량화가 충분하지 않았다.

본 발명은 상기 문제점을 개선한 것으로, 1차 전지, 2차 전지에 사용하는 원통형이나 각형 혹은 그와 유사한 형상의 외장 케이스의 소형화, 경량화를 도모하여 전지로서의 에너지 밀도를 향상시키고, 아울러서 전지의 품질신뢰성 및 안전성을 만족하는 전지 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 발전(發電) 요소를 금속외장 케이스에 수납한 전지에 있어서, 그 금속외장 케이스가 원통형, 각형 혹은 그와 유사한 형상을 갖는 밀면두께/축면두께가 1.2~4.0의 값을 갖는 밀면이 있는 금속 케이스이며, 이 금속외장 케이스가 알루미늄을 주체로 하는 금속재료 혹은 알루미늄을 주체로 하는 합금재료로 구성된 것을 특징으로 하는 전지이다. 또 상기에 있어서, 적어도 금속외장 케이스의 전지 내면측에 얇은 밀면에 수직의 홈이 무수히 형성되어 있고, 혹은 전지 내면측에 형성되는 홈의 깊이가 0.5~10.0 μ m인 것을 특징으로 하는 전지에 관한 것이다.

또 상기 전지에 있어서, 금속외장 케이스가 알루미늄을 주체로 하는 금속재료 혹은 알루미늄을 주체로 하는 합금재료이고, 적어도 그 전지 내면 혹은 외면의 어느 한쪽에 30 μ m두께 이하의 니켈층을 배치하고 있는 것으로 구성된 것을 특징으로 하는 전지이다.

또 본 발명은 알루미늄을 주체로 하는 금속재료판 혹은 알루미늄을 주체로 하는 합금재료판을 밀면이 있는 통형상으로 드로잉 성형하고, 상기 밀면이 있는 통형상으로 성형된 케이스의 측부를 아이머닝(단 아이머닝(X)은 다음의 정의로 한다. 아이머닝(X)=(원래의 두께-아이머닝한 후의 두께) \times 100/원래의 두께)이 10~80%의 범위가 되도록 연속적으로 아이머닝 가공(이 가공)하면서 그 전지 내면측에 얇은 밀면에 수직인 홈을 무수히 형성한 원통형, 각형 혹은 그와 유사한 형상을 갖는 밀면두께/축면두께가 1.2~4.0의 값을 갖는 밀면이 있는 금속외장 케이스를 제작하고, 이것을 이용하여 전지로 하는 전지의 제조방법이다. 이 경우, 알루미늄을 주체로 하는 금속재료판 혹은 알루미늄을 주체로 하는 합금재료판으로, 적어도 전지 내면 혹은 외면의 어느 한쪽에 니켈층을 배치한 것을 이용한 것이나, 아이머닝률이 30~80%의 범위가 되도록 연속적으로 아이머닝 가공하는 것이 바람직하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예에 이용한 원통형 밀면이 있는 금속외장 케이스의 단면을 도시한 도면이다.

도 2는 상기 금속외장 케이스의 제작공정을 도시한 공정도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 이용한 전지 A와 비교예의 전지 B의 고율 방전특성을 비교하는 도면이다.

도 4는 본 발명의 다른 실시예에 이용한 각형 밀면이 있는 금속외장 케이스를 도시하며, (a)는 종단 정면도, (b)는 종단 측면도, (c)는 평면도, (d)는 (c)에서 P로 나타낸 부분의 확대 단면도, (e)는 (a), (b)에서 각각 Q₁, Q₂로 나타낸 부분의 확대 단면도이다.

실시예

본 발명의 전지는 발전 요소를 금속외장 케이스에 수납한 전지에 있어서, 그 금속외장 케이스가 원통형, 각형 혹은 그와 유사한 형상을 갖는 밀면두께/축면두께가 1.2~4.0의 값을 갖는 밀면이 있는 금속 케이스이며, 이 금속외장 케이스가 알루미늄을 주체로 하는 금속재료 혹은 알루미늄을 주체로 하는 합금재료로 구성된 것을 특징으로 하는 전지이다. 종래 알루미늄을 주체로 하는 금속재료로 구성된 금속외장 케이스로 원통형 혹은 그와 유사한 형상을 갖는 밀면두께/축면두께가 1.2~4.0의 값을 갖는 금속외장 케이스에 의한 전지는 발견되지 않았다. 각형 혹은 그와 유사한 형상을 갖는 금속외장 케이스에 의한 전지는 몇 가지의 예가 알려져 있으나, 밀면두께/축면두께에 대해서는 모두 1.2 미만이며, 밀면두께/축면두께가 1.2~4.0의 값을 갖는 금속외장 케이스에 의한 전지는 알려져 있지 않았다. 본 발명은 금속외장 케이스를 드로잉과 아이머닝에 의해 미 가공하는 것을 특징으로 하고 있고, 이에 따라 종래에 없는 밀면두께/축면두께의 값을 실현할 수 있다. 본 발명에 의해 비로소 보다 얇고 경량인 전지의 에너지 고밀도화와 전지의 품질 신뢰성 및 안전성 모두를 만족할 수 있다.

또 본 발명의 전지는 적어도 금속외장 케이스의 전지 내면측에 얇은 밀면에 수직인 홈, 바꾸어 말하면 금속외장 케이스의 측벽의 전지 내면측에 금속외장 케이스의 축방향으로 평행한 얇은 홈이 무수히 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전지이다. 이 경우 상기 홈의 깊이는 특히 0.5~10.0 μ m 정도가 바람직하다. 종래의 금속외장 케이스의 전지 내면측은 비교적 평탄한 표면상태가 형성되어 있었지만, 본 발명의 금속외장 케이스의 전지 내면측에 얇은 밀면에 수직의 홈을 무수히 형성함으로써 발전요소인 전극판과 금속외장 케이스의 전기적인 접촉 저항을 현저하게 줄이는 효과를 부가할 수 있다.

또 이들 전지에서 금속외장 케이스가 알루미늄을 주체로 하는 금속재료 혹은 알루미늄을 주체로 하는 합금재료이고, 적어도 그 전지 내면 혹은 외면의 어느 한쪽에 30 μ m두께 이하의 니켈층을 배치하고 있는 것으로 구성된 것을 특징으로 한다. 이 전지 내면측에 30 μ m두께 이하의 니켈층을 배치한 것에 의해 소재인 알루미늄이 전해액과 직접 접촉하는 일이 없어지고, 결과적으로 금속외장 케이스의 내식성이 향상되는 효과를 부여할 수 있다. 또 전지 외면측에 30 μ m 두께 이하의 니켈층을 배치한 것에 의해 특수의 전지를 접

속하여 팩을 구성할 때에 리드 접속의 강도를 향상시킬 수 있다.

또 상기 전지에서 금속외장 케이스에 사용하는 소재인 알루미늄을 주체로 하는 금속재료 혹은 알루미늄을 주체로 하는 합금재료의 비커스 경도(Vickers hardness)를 나타내는 HV값에 대하여 금속외장 케이스 성형 후의 금속외장 케이스의 측면부의 HV값이 1.2배 이상의 값을 갖는다는 것이며, 금속외장 케이스의 가공경화도를 한정하고 있다.

또 상기 전지에서 금속외장 케이스의 측면부의 두께에 관하여, 전지 시일부 주변의 측면두께가 다른 부분의 측면두께보다 적어도 10~30% 두꺼운 것을 특징으로 하는 것이다. 이것은 전지를 사용하는 경우, 전지 내의 압력이 상승하여 내압 강도가 가장 약한 점이 전지 시일부 주변에 있는 것에 기인한다. 따라서 내압적으로 약한 전지 시일부 주변의 측면두께를 다른 부분의 측면두께보다도 적어도 10~30% 두껍게 함으로써 밀폐강도를 유지할 수 있게 된다.

또 상기 전지에서 금속외장 케이스가 각형 혹은 그와 유사한 형상을 갖고, 상기 금속외장 케이스의 종절단면, 횡절단면에서의 전지 내면측의 코너부가 반경 0.5mm 이하의 곡률 형상을 갖는 것을 특징으로 한다. 전지 내면측의 코너부를 반경 0.5mm 이하의 곡률 형상으로 함으로써 전지 내의 내압 강도를 높이면서 또 양극, 음극, 분리기 등의 발전요소를 더욱 효과적으로 전지 내에 수용할 수 있다.

본 발명의 전지의 제조방법은 알루미늄을 주체로 하는 금속 재료판 혹은 알루미늄을 주체로 하는 합금 재료판을 밀면이 있는 통형상으로 드로잉 성형하고, 상기 밀면이 있는 통형상으로 성형된 케이스의 측면부를 아이머닝률이 10~80%의 범위가 되도록 연속적으로 아이머닝 가공하면서 그 전지 내면측에 얇은 밀면에 수직의 홈을 무수히 형성한 원통형, 각형 혹은 그와 유사한 형상을 갖는 밀면두께/측면두께가 1.2~4.0의 값을 갖는 밀면이 있는 금속외장 케이스를 제작하고, 이것을 이용하여 전지로 하는 전지의 제조방법이다. 이 경우, 알루미늄을 주체로 하는 금속 재료판 혹은 알루미늄을 주체로 하는 합금 재료판이 적어도 전지 내면 혹은 외면의 어느 한쪽에 니켈층을 배치한 것으로 구성되도록 하면 유효하다. 또 아이머닝률이 특히 30~80%의 범위가 되도록 연속적으로 아이머닝 가공하면 더욱 바람직하다.

본 발명의 전지의 제조방법은 알루미늄을 주체로 하는 금속 재료판 혹은 알루미늄을 주체로 하는 합금 재료판을 높은 아이머닝률에 따라 밀면두께/측면두께가 1.2~4.0의 값을 갖는 밀면이 있는 금속외장 케이스를 제작할 수 있는 효과를 갖는다.

다음으로 본 발명의 구체예를 설명하기로 한다.

(제 1 실시예)

본 발명의 제 1 실시예로서, 금속외장 케이스 재료가 알루미늄을 주체로 하는 합금재료이고, 적어도 금속외장 케이스의 전지 내면측에 얇은 밀면에 수직의 홈이 무수히 형성되어 있는 원통형의 리튬이온 2차 전지에 대하여 설명하기로 한다.

우선 이 전지에 이용한 금속외장 케이스를 도 1, 도 2를 참조하여 설명하기로 한다. 알루미늄을 주체로 하는 합금재료로서는 비열처리형 합금의 플러트닝 (flattening)재인 Al-Mn계 합금(3000계) 중에서 3003 합금을 선택하였다. 3003 합금의 두께 0.5mm의 판(2)을 우선 원형으로 잘라내고, 그 후 프레스에 의해 드로잉 가공하여 외경 21.5mm, 높이 15.5mm의 밀면이 있는 금속 케이스 컵(3)을 제작하였다. 이 컵의 상태에서는 소재에 의하여 밀면두께, 측면두께 모두 변화는 그다지 인정되지 않는다.

또 이 밀면이 있는 금속 케이스 컵(3)을 이 금형에 도입하고, 연속적으로 아이머닝 가공함으로써 외경 13.8mm, 높이 54.0mm의 이 밀면이 있는 금속 케이스(4)를 제작하였다. 이 상태에서는 금속 케이스의 측면상부(커브)(5)는 평탄하지 않고 가공에 의해 다소 찌그러진 형상으로 되어 있으므로 측면상부(5)를 절단함으로써 외경 13.8mm, 높이 49.0mm의 이 밀면이 있는 금속 케이스, 즉 금속외장 케이스(1)로 하였다. 이 밀면이 있는 금속외장 케이스(1)의 단면도를 도 1에 도시한다.

도 1에 도시된 이 금속외장 케이스(1)의 밀면(1a)의 두께, 즉 밀면두께(TA)는 0.5mm, 측면(1b)의 두께, 즉 측면두께(TB)는 0.35mm로 되어 있어 아이머닝률로서는 30%이다. 또 밀면두께(TA)/측면두께(TB)=1.43의 값이다. 또 여기에서 나타낸 측면두께(TB)는 금속외장 케이스(1)의 중간높이에서의 측면두께이며 측면두께의 평균적인 값을 나타내는 것이다. 한편, 금속외장 케이스 중에서 시일 주변부(1c)인 상부의 개구부분도 5mm 내외의 위치에서의 측면두께(이것을 시일부 주변 측면두께라 함, TC)에 대하여 나타낸다. 시일부 주변 측면두께(TC)는 시일 강도를 향상시킬 목적으로 중간부의 측면두께(TB)보다도 약 11% 두꺼운 0.39mm가 되도록 금속외장 케이스(1)를 제작하였다.

이 금속외장 케이스의 가공 전의 3003 합금판의 비커스 경도를 나타내는 HV값이 300이며, 금속외장 케이스 성형 후의 측면(1b)의 HV값은 71로, 이 가공에 의해 HV값이 2.37배로 향상되었다.

본 발명은 이 연속적으로 아이머닝 가공하는 이 케이스 제작 과정에서 전지 내면측에 얇은 밀면에 수직의 홈을 무수히 형성시키고 있다. 이 전지 내면측에 얇은 밀면에 무수한 수직의 홈은 이 케이스 제작과정에서의 금속의 스크래치 손상이다. 이 스크래치 손상은 알루미늄 등의 비교적 단단한 입자를 이 가공시에 개재하면 생기기 쉽다. 이런 이유로 강제적으로 알루미늄 분말을 밀면이 있는 금속 케이스 컵의 내면측 표면에 분산시켜 이 가공에 의해 얇은 밀면에 수직의 홈을 무수히 형성하기 쉽도록 하였다.

이 가공한 밀면이 있는 금속외장 케이스의 전지 내면측의 표면을 주사형 전자현미경으로 관찰한 결과, 깨끗하게 얇은 밀면에 수직의 홈이 무수히 형성되어 있는 것을 확인하였다. 이 경우 상기 홈의 깊이는 특히 0.5~3μm 정도였다. 이와 같이 하여 본 발명의 전지에 이용하는 금속외장 케이스의 제작은 완료되었다.

다음으로 상기에 의해 제작한 금속외장 케이스를 이용하여 원통형의 리튬이온 2차 전지를 제작하였다. 우선 발전요소인 양극과 분리기, 음극을 준비하였다. 양극은 LiCoO₂, 아세틸렌블랙으로 이루어지는 도전체, 불소수지 결합제 등을 페이스트 형상으로 혼합하고, 알루미늄박 기판에 도착하고, 건조, 가압, 절단에 의해 소정 치수로 성형하여 전극으로 하였다. 또 이 양극판은 전지의 금속외장 케이스와 직접 접촉시키기 위해 양극의 알루미늄박 기판만으로 이루어지는 부분을 설치하였다. 분리기는 두께가 0.027mm의 폴리에틸

렌 미세다공막을 이용하였다. 음극은 구형상의 흑연에 스틸렌 부타디엔 러버(SBR) 결합제와 카복시 메틸 셀룰로오스(CMC), 증점제(増粘剤) 등을 첨가하여 페이스트 형상으로 하고, 동박 기판에 도착하고, 건조, 가압, 절단에 의해 소정 치수로 성형하여 전극으로 하였다.

다음으로 양극과 음극을 분리기를 개재시켜 나선형상으로 감아 상기 금속외장 케이스에 수납하였다. 이 경우 나선형상으로 감은 가장 바깥부분은 양극의 알루미늄박 기판만으로 이루어지는 부분이며, 금속외장 케이스의 양극단자와 양극판이 직접 전기적으로 접속되어 있다. 또 밀폐전지의 캡부인 음극단자와 음극판을 니켈 리드조각으로 접속하였다.

전해액으로는 에틸렌 카보네이트(EC)-디에틸 카보네이트(DEC)를 몰(mol) 비로 1:3의 비율로 배합한 것에 1mol/l의 비율로 6불화인산리튬(LiPF₆)을 용해하여 전해액으로 하였다. 이 전해액을 전지 내에 주입하고, 통상의 레이저 시일로 금속외장 케이스와 시일 캡을 시일하여 밀폐전지로 하였다. 이 전지는 직경이 14mm, 높이 50mm의 원통형 단3(AA) 사이즈이다. 전지의 용량은 600mAh를 갖는다. 이 전지는 본 실시예의 전지로서 전지 A라 한다.

본 실시예의 전지 A와 성능을 비교하기 위해 비교예로서 전지 B의 제작과 평가를 시도하였다. 전지 B의 본 실시예의 전지 A와 다른 점은 금속외장 케이스의 구성이 다른 점이다.

즉 전지 B는 3003 합금의 두께 0.5mm의 판을 사용한 점에서는 전지 A와 마찬가지로이지만, 케이스의 제작을 드로잉 단독공법에 의해 하고 있고, 이 드로잉 케이스에 의한 밀면이 있는 금속외장 케이스의 밀면두께는 0.5mm지만 측면두께는 0.43mm이며, 이 경우의 밀면두께/측면두께=1.16의 값이다. 또 전지 B의 금속외장 케이스의 전지 내면측은 얇은 밀면에 수직의 홈이 무수히 형성되어 있지 않고 비교적 평탄하였다.

이 2개의 전지 A, B의 특성을 비교하면 다음과 같았다. 첫째로, 금속외장 케이스의 측면두께가 전지 A에 비해 전지 B는 0.08mm 두께가 되며, 그 결과 전지의 발전요소를 수납하는 유효체적이 전지 A에 비하여 약 2.5% 감소하고, 전지 B의 전지용량은 585mAh가 되어 체적 에너지 밀도로서도 약 2.5% 감소하게 되었다.

둘째로, 고율 방전특성의 차이가 인정되었다. 도 3에 20°C에서의 고율(1CmA) 방전에서의 특성비교도를 도시한다. 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, 중간방전전압으로 1CmA에서 약 30~50mV 전지 B는 전지 A보다 방전전압이 낮고, 그 결과는 실제의 전지 사용에서 발생하는 고율 방전상태에 커다란 문제가 되는 것을 나타낸다. 최근 이들 리튬이온 2차 전지에서는 실사용에서의 고율 방전특성이 중요시되고 있고, 정방전에서 전압저하가 큰 것은 상당히 중요한 문제이다. 이 점에서, 본 실시예의 전지 A는 금속외장 케이스의 전지 내면측에 얇은 밀면에 수직의 홈이 무수히 형성되어 있는 것에 의해 고율 방전시의 방전전압의 저하를 억제하는 효과가 있는 것이 확인되었다.

상기 전지의 에너지 밀도면에서, 고율 방전면에서 본 실시예의 전지 A는 비교예의 전지 B보다 우수한 성능을 갖는 것이 확인되었다. 그 밖의 평가에서는 2개의 전지에서 현저한 차이가 인정되지 않았다.

이로써 본 발명은 밀면이 있는 금속외장 케이스로서 종래 대응되고 있던 철계의 강판 등에 비하면 금속외장 케이스 자체의 중량이 가벼워지고, 전지의 종량 에너지 밀도가 대폭 향상되는 것이 가능하게 된다. 또 밀면두께/측면두께의 값을 올림으로써 소재의 가공 경화를 촉진할 수 있어 더욱 슬림형이라도 고강도화가 도모되는 것도 알았다. 이러한 것에 의해 본 발명의 전지는 본 발명이 목적으로 한 전지의 에너지 고밀도화와 고신뢰성에 대하여 그 양립을 도모할 수 있는 전지였다.

(제 2 실시예)

다음으로 본 발명의 제 2 실시예로서 금속외장 케이스 재료가 알루미늄을 주체로 하는 합금재료이고, 적어도 금속외장 케이스의 전지 내면측에 얇은 밀면에 수직의 홈이 무수히 형성되어 있고, 또 그 전지 내면측에는 니켈층이 배치된 것으로 구성된 각형의 리튬이온 2차 전지에 대하여 설명하기로 한다.

전지에 이용한 금속외장 케이스는 알루미늄을 주체로 하는 합금재료로서 비열처리형 합금의 플러트닝재인 Al-Mg계 합금(3000계) 중에서 3003 합금을 선택하였다. 3003 합금의 두께 0.6mm 판의 양면에 5μm 두께로 니켈 도금한 판을 프레스에 의해 드로잉 가공하여 밀면이 있는 금속 케이스 컵을 제작하였다. 이 컵의 상태에서는 소재에 비하여 밀면두께, 측면두께 모두 변화는 그다지 인정되지 않는다.

또 이 밀면이 있는 금속 케이스 컵을 이 금형에 도입하고, 연속적으로 마이머닝 가공함으로써 폭 22mm, 높이 52mm, 두께 8mm의 외경치수를 갖는 이 밀면이 있는 금속 케이스를 제작하였다. 이 상태에서는 금속 케이스의 측면상부(귀부)는 평탄하지 않고 가공에 의해 다소 찌그러진 형상으로 되어 있으므로 측면상부를 절단함으로써 높이 48mm의 밀면이 있는 금속외장 케이스로 하였다. 도 4에 도시된 바와 같이 이 금속외장 케이스(7)의 밀면두께(TA)는 0.6mm, 측면두께(TB)는 0.45mm로 되어 있어 마이머닝률로서는 25%이다. 또 밀면두께/측면두께=1.33의 값이다. 또 여기에서 나타낸 측면두께(TB)는 금속외장 케이스(7)의 중간높이에서의 측면두께이며, 측면두께의 평균적인 값을 나타내는 것이다.

한편 금속외장 케이스(7) 중에서 시일 주변부인 상부의 개구부보다 5mm 내려간 위치에서의 측면두께(이것을 시일부 주변 측면두께라 함; TC)에 대하여 나타낸다. 시일부 주변 측면두께(TC)는 시일 강도를 향상시킬 목적으로 중간부의 측면두께(TB)보다도 약 11% 두꺼운 0.5mm가 되도록 금속외장 케이스(7)를 제작하였다.

이 금속외장 케이스(7)의 가공전의 3003 합금판의 비커스 경도를 나타내는 HV 값이 300이며, 금속외장 케이스 성형 후의 측면부의 HV값은 58로, 이 가공에 의해 HV값이 1.93배로 향상되었다.

또 이 연속적으로 마이머닝 가공하는 이 케이스 제작과정에서 전지 내면측에 무수히 얇은 홈을 금속외장 케이스(7)의 축방향에 평행한 방향, 즉 밀면에 수직인 방향으로 형성시켰다. 또 이 케이스 제작과정에서 금형에 의해 전지 내면측의 코너부(8), 즉 밀면(9)과 측면(10)에 존재하는 코너부, 측면(10)과 측면(10)에 존재하는 코너부를 곡률 형상으로서의 곡률 반경(R)을 0.4mm로 하였다. 통상 각형 전지에 있어서, 이 곡률 반경(R)의 값은 큰 쪽이 내압 강도적으로는 유효하지만, 한정된 유효체적 중에서 내압 강도를 유효하게 유지하고, 또 발전요소 등을 유효하게 수용하기 위해서는 곡률 반경(R)이 0.5mm 미하의 곡률 형상을

가진 것이라는 것이 중요하며, 본 실시예에서는 도 4에 도시된 바와 같이 이들의 코너부(8)의 곡률 반경인 R을 0.4mm로 하였다. 이에 따라 금속외장 케이스의 슬림화를 도모해도 전지 내의 내압 강도를 유지하는 것이 가능하게 되었다.

다음으로 상기에 의해 제작한 금속외장 케이스를 이용하여 각형의 리튬이온 2차 전지를 제작하였다. 우선 발전요소인 양극과 분리기, 음극을 준비하였다. 양극은 LiCoO_2 , 미세틸렌블랙으로 이루어지는 도전제, 불소수지 결합제 등을 페이스트 형상으로 혼합하고, 알루미늄박 기판에 도착(塗着)하고, 건조, 가압, 절단에 의해 소정 치수로 성형하여 전극으로 하였다. 또 이 양극판은 전지의 양극단자와 접속이 가능하게 되도록 리드를 부착하였다. 분리기는 두께가 0.027mm의 폴리에틸렌 미세 다공막을 이용하였다. 음극은 구형상의 흑연에 스티렌 부타디엔 러버(SBR) 결합제와 카복시 메틸 셀룰로오스(CMC) 증점제 등을 첨가하여 페이스트 형상으로 하고, 동박 기판에 도착하고, 건조, 가압, 절단에 의해 소정 치수로 성형하여 전극으로 하였다. 또 이 음극판은 전지의 금속외장 케이스와 직접 접촉시키기 위해 음극의 동박 기판만으로 이루어지는 부분을 설치하였다.

다음으로 양극과 음극을 분리기를 개재시켜 나선형상으로 감고, 상기 금속외장 케이스에 수납하였다. 이 경우 나선형상으로 감은 가장 바깥쪽 부분은 음극의 동박 기판만으로 이루어지는 부분이며, 금속외장 케이스의 양극단자와 음극판이 직접 전기적으로 접속되어 있다. 또 밀폐전지의 캡부인 양극단자와 양극판을 알루미늄 리드 조각으로 접속하였다. 전해액으로는 에틸렌 카보네이트(EC)-디에틸 카보네이트(DEC)를 몰 비로 1:3의 비율로 배합한 것에 1mol/l의 비율로 6불화인산리튬(LiPF_6)을 용해하여 전해액으로 하였다. 이 전해액을 전지 내에 주입하고, 통상의 레이저 시일에 의해 금속외장 케이스와 시일 캡을 시일하여 밀폐전지로 하였다. 이 전지는 폭 22mm, 높이 48mm, 두께 8mm의 각형 형상으로, 전지용량이 약 18g이다. 전지의 용량은 600mAh를 갖는다. 이 전지는 본 발명의 전지로서 전지 C라 한다.

또 본 실시예는 상기 제 1 실시예와는 금속외장 케이스의 구성이 다르다. 상기 제 1 실시예에서 금속외장 케이스는 양극으로서 양극판과 접속했지만, 본 실시예에서는 금속외장 케이스가 음극으로서 음극판과 접속하고 있다.

이 본 실시예의 전지 C와 성능을 비교하기 위해 비교예로서 전지 D, E의 제작과 평가를 시도하였다. 전지 D, E의 본 실시예의 전지 C와 다른 점은 금속외장 케이스의 구성이 다르다는 점이다. 즉 전지 D는 3003 합금의 두께 0.6mm 판의 표면을 니켈 도금을 하지 않고 직접 밀면이 있는 금속외장 케이스에 가공한 것이며, 전지 E는 3003 합금의 두께 0.6mm 판의 표면을 약 1 μm 두께의 니켈 도금을 실시한 판을 밀면이 있는 금속외장 케이스에 가공한 것이라는 점이 본 실시예의 전지 C와 다르다. 또 전지 D, E의 금속외장 케이스의 형상은 본 실시예의 전지 C와 마찬가지로, 또 모두 연속적으로 아이머닝 가공하는 이 케이스 제작과정에서 전지 내면측에 얇은 밀면에 수직의 홈을무수히 형성시킨 점에서도 공통된다.

종래부터 이 리튬이온 2차 전지 분야에서 음극에 흑연을 사용한 전극으로, 음극에 접하는 금속외장 케이스가 알루미늄 혹은 알루미늄 합금재료의 조합에서는 전지의 충전반응에서, 리튬이온이 있는 전위 이하의 상태에서는 흑연과 반응하는 것이 아니라 금속외장 케이스인 알루미늄과 반응하는 것은 잘 알려져 있다. 이와 같은 반응에 의해 금속외장 케이스인 알루미늄은 리튬과 화합물을 형성하여 호불호롭게 붕괴되는 것, 또 알루미늄과 반응한 리튬은 안정화되어 발전되기 어렵게 되는 것은 쉽게 상상할 수 있어 결과적으로 전지로서의 성능을 내지 못하게 되는 것이 사전에 예상되었다.

이것을 전지 C, D, E를 이용하여 실제로 충전 반응을 시험으로써 조사하였다. 각 전지의 충전은 20°C에서 4.2V까지 최고 0.5A의 정전압 정전류 충전을 행하였고, 방전은 20°C에서 120mA의 정전류 방전을 중지 전압 3V까지 행하였다. 이 충전과 방전을 반복하여 전지의 사이클 수명을 평가하였다.

그 결과, 본 실시예의 전지 C는 평가한 500사이클까지의 수명시험 결과 매우 안정된 성능을 나타냈다. 이에 대하여 전지 D는 1사이클째의 방전에서 전지 D에 대한 방전용량 비율로 약 40%밖에 방전되지 않고, 동 2사이클째의 방전, 동 3사이클째의 방전으로 15%, 3%로 더욱 격감되어 전혀 사용가능한 전지가 아니었다. 한편 전지 E는 1사이클째의 방전으로 전지 E에 대한 방전용량 비율로 약 95% 방전했지만, 동 2사이클째의 방전, 동 3사이클째의 방전으로 89%, 83%로 사이클의 진행과 함께 방전용량이 저하되어 약 15사이클째에서 방전용량이 완전히 제로(0)에 가깝게 되었다. 또 이들 전지에서는 전지 D가 약 5사이클이고, 전지 E가 19사이클로 모두 전해액이 누액되어 금속외장 케이스가 파손되었다.

또 전지 E는 3003 합금의 두께 0.6mm 판의 표면을 약 1 μm 두께로 니켈 도금한 판을 밀면이 있는 금속외장 케이스로서 사용하였으나, 이 금속외장 케이스의 전지 구성 전의 표면 관찰을 행한 결과, 표면의 니켈도 금층이 너무 얇기 때문에 각 부분에 니켈의 핀 홀이 확인되었다. 전지 E의 용량저하나 금속외장 케이스의 파손은 이 핀 홀에 의해 리튬이온이 금속외장 케이스인 알루미늄과 직접 반응하여 생긴 것으로 추정할 수 있다.

이상의 결과로부터 리튬이온 2차 전지로서 알루미늄에 의한 금속외장 케이스가 음극으로서 음극판과 접속된 구성의 전지에서는 그 전지 내면측에는 니켈층이 배치된 것으로 구성할 필요가 있다. 그리고 그 니켈층의 두께는 전해액과 금속외장 케이스의 알루미늄이 핀 홀 등도 포함하여 직접 접촉하지 않는 두께가 필요하여 3~5 μm 이상이 필요하다고 생각된다.

이상이 본 발명의 실시예이지만, 상기 실시예에서 설명이 불충분한 점에 대하여 이하에 보충 설명하기로 한다.

본 발명에서 알루미늄을 주체로 하는 금속외장 케이스의 밀면두께/측면두께에 대하여 1.2~4.0으로 규정하고 있다. 이 값은 소형 경량화를 위해서는 보다 높은 값을 갖는 것이 바람직하지만, 높은 값으로 하면 품질의 신뢰성, 안전성의 우려가 생겨 몇 가지 실험결과로부터 4.0까지의 범위가 양호하다고 하였다. 또 이 값이 1.2 미만에서는 전지의 에너지 고밀도화의 효과가 불충분하다. 또 여기에서 이용하는 알루미늄을 주체로 하는 재료에 관해서는, 실시예에서는 비열처리형 합금의 플레이트닝재인 Al-Mn계 합금(3000계) 중에서 3003 합금을 선택했지만, 본 발명에서 순알루미늄(JIS1000번대) 혹은 알루미늄의 합금(JIS3000, 4000번대 등)으로서 알려져 있는 각종 알루미늄 재료를 사용할 수 있다.

다음으로 본 발명은 전지용 금속외장 케이스의 전지 내면측에 얇은 밀면에 수직의 홈을 무수히 형성하는 것을 특징으로 하지만, 이 홈의 깊이는 0.5~10 μ m인 것이 바람직하다.

또 알루미늄을 주체로 하는 금속외장 케이스의 전지 내면측에 30 μ m 이하의 니켈층을 배치하는 것도 효과가 있다. 이것은 금속외장 케이스의 알루미늄이 직접 전지 내의 전해액과 접촉하는 구조에서는 내식성의 관점에서 부적당한 전지계도 있고, 이와 같은 전지계에서 전지 내면측에 3~5 μ m 이상, 30 μ m 이하의 니켈층을 배치함으로써 내식성의 문제를 해결할 수 있어 경량의 알루미늄을 사용할 수 있는 효과를 발휘할 수 있다. 또 알루미늄을 주체로 하는 금속외장 케이스의 전지 외면측에 30 μ m 이하의 니켈층을 배치하는 것도 좋다. 이에 따라 복수의 전지를 접속하여 팩을 구성할 때 리드 접속의 강도를 향상시킬 수 있다.

또 금속외장 케이스의 측벽부의 두께에 관하여, 전지 시일부 주변의 측면두께(TC)가 다른 부분의 측면두께(TB)보다 적어도 10~30% 이상 두껍게 하면 본 발명의 효과를 더 한층 강조할 수 있다. 이것은 금속외장 케이스의 측면두께를 상당히 얇게 해도 전지 내의 내압 강도는 비교적 양호하게 유지할 수 있다. 오히려 이들 전지에서 내압 강도적으로 문제가 발생되는 것은 전지 시일부 주변에 있다. 이 내압 강도적으로 문제가 있는 전지 시일부 주변의 내압 강도를 개선하기 위해서는 전지 시일부 주변의 측면두께(TC)를 다른 부분의 측면두께(TB)보다도 두껍게 하는 것이 효과적이며, 적어도 10~30% 이상 두껍게 함으로써 금속외장 케이스 전체로서는 슬림화를 도모하면서 내압 강도적으로 중요한 전지 시일부 주변의 측면두께는 필요한 두께를 확보하여 전체적인 균형을 향상시킬 수 있게 된다.

또 앞으로 전지의 에너지 고밀도화에 따라 전지 크기가 서서히 소형화, 슬림화되는 추세이다. 이 경우 금속외장 케이스의 측벽부의 두께는 가능한 한 얇아지는 것이 바람직하며, 본 발명의 이 공법에서는 이와 같은 필요성에 대한 기술적인 대응이 가능하다. 종래의 임팩트 공법 및 트랜스퍼 드로잉공법에서는 한계인 얇은 측면두께도 가능하다는 결과를 얻고 있다. 이에 따라 금속외장 케이스의 측벽부의 두께를 종래에 있는 수준까지 저감하여 더 한층 전지의 에너지 고밀도화를 실현할 수 있다.

상기 실시예에서는 원통형 및 각형의 리튬이온 2차 전지의 예로 나타내었으나, 본 발명은 그 밖에 예를 들면 알칼리 망간 건전지 등의 1차 전지나 리튬 1차 전지, 폴리머 리튬전지, 또 알칼리 축전지인 니켈 카드뮴 축전지나 니켈-수소 축전지 등으로의 적용도 가능하며, 발전요소를 금속외장 케이스에 수납한 전지로서, 상기 금속외장 케이스가 원통형, 각형 혹은 그와 유사한 형상을 갖는 1차 전지, 2차 전지에 사용할 수 있다.

산업상 이용가능성

이상과 같이 본 발명에 의하면 알루미늄을 주체로 하는 금속외장 케이스의 밀면두께/측면두께의 값을 종래에는 없었던 높은 것으로 할 수 있다. 이에 따라 종래 전지의 문제점이었던 비교적 저밀하고 전지의 에너지 고밀도화와 고신뢰성, 안전성의 양립을 도모할 수 있는 전지를 제공할 수 있으므로 전지 크기의 소형화, 슬림화의 필요성에 대한 기술적인 대응으로서 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

발전 요소를 금속외장 케이스(1)에 수납한 전지에 있어서,

그 금속외장 케이스(1)가 원통형, 각형 혹은 그와 유사한 형상을 갖는 밀면두께(TA)/측면두께(TB)가 1.2~4.0의 값을 갖는 밀면이 있는 금속 케이스이며, 이 금속외장 케이스(1)가 알루미늄을 주체로 하는 금속 재료 혹은 알루미늄을 주체로 하는 합금재료로 구성된 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 2

제 1항에 있어서,

적어도 금속외장 케이스(1)의 전지 내면측에 얇은 밀면에 수직의 홈이 무수히 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 3

제 2항에 있어서,

전지 내면측에 형성되는 얇은 밀면에 무수한 수직의 홈의 깊이가 0.5~10.0 μ m인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 4

제 1항에 있어서,

금속외장 케이스(1)가 알루미늄을 주체로 하는 금속재료 혹은 알루미늄을 주체로 하는 합금재료이고, 적어도 그 전지 내면 혹은 외면의 어느 한쪽에 30 μ m두께 이하의 니켈층을 배치하고 있는 것으로 구성된 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 5

제 1항에 있어서,

금속외장 케이스(1)에 사용하는 소재의 알루미늄을 주체로 하는 금속재료 혹은 알루미늄을 주체로 하는 합금재료의 비커스 경도를 나타내는 HV값에 대하여 금속외장 케이스 성형 후의 금속외장 케이스(1)의 측벽부(1b)의 HV값이 1.2배 이상의 값을 갖는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 6

제 1항에 있어서,

금속외장 케이스(1)의 측벽부(1b)의 측면두께(TB)에 관하여 전지 시일부 주변 (1c)의 측면두께(TC)가 다른 부분의 측면두께(TB)보다 적어도 10~30% 두꺼운 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 7

제 1항에 있어서,

금속외장 케이스(1)가 각형 혹은 그와 유사한 형상을 갖고, 상기 금속외장 케이스(1)의 종절단면, 횡절단면에서의 전지 내면측의 코너부(8)가 반경 0.5mm 이하의 곡률 형상(R)인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 8

알루미늄을 주체로 하는 금속재료판(2) 혹은 알루미늄을 주체로 하는 합금재료판(2)을 밀면이 있는 통형상(3)으로 드로잉 성형하고, 상기 밀면이 있는 통형상으로 성형된 케이스(4)의 측면부를 아이머닝률이 10~80%의 범위가 되도록 연속적으로 아이머닝 가공하면서 그 전지 내면측에 얇은 밀면에 무수한 수직의 홈을 형성한 원통형, 각형 혹은 그와 유사한 형상을 갖는 밀면두께(TA)/측면두께(TB)가 1.2~4.0의 값을 갖는 밀면이 있는 금속외장 케이스(1)를 제작하고, 이것을 이용하여 전지로 하는 것을 특징으로 하는 전지의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

알루미늄을 주체로 하는 금속재료판(2) 혹은 알루미늄을 주체로 하는 합금재료판(2)이고, 적어도 전지 내면 혹은 외면의 어느 한쪽에 니켈층을 배치한 것을 이용한 것을 특징으로 하는 전지의 제조방법.

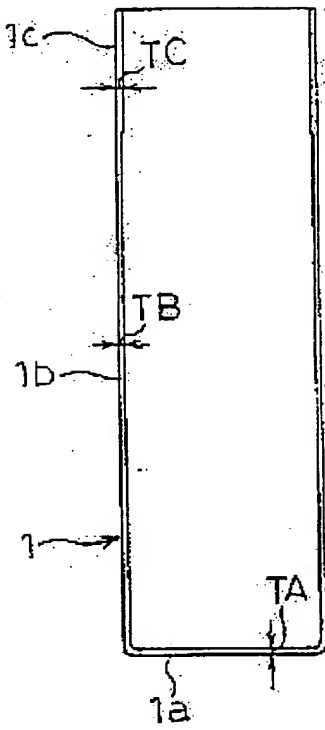
청구항 10

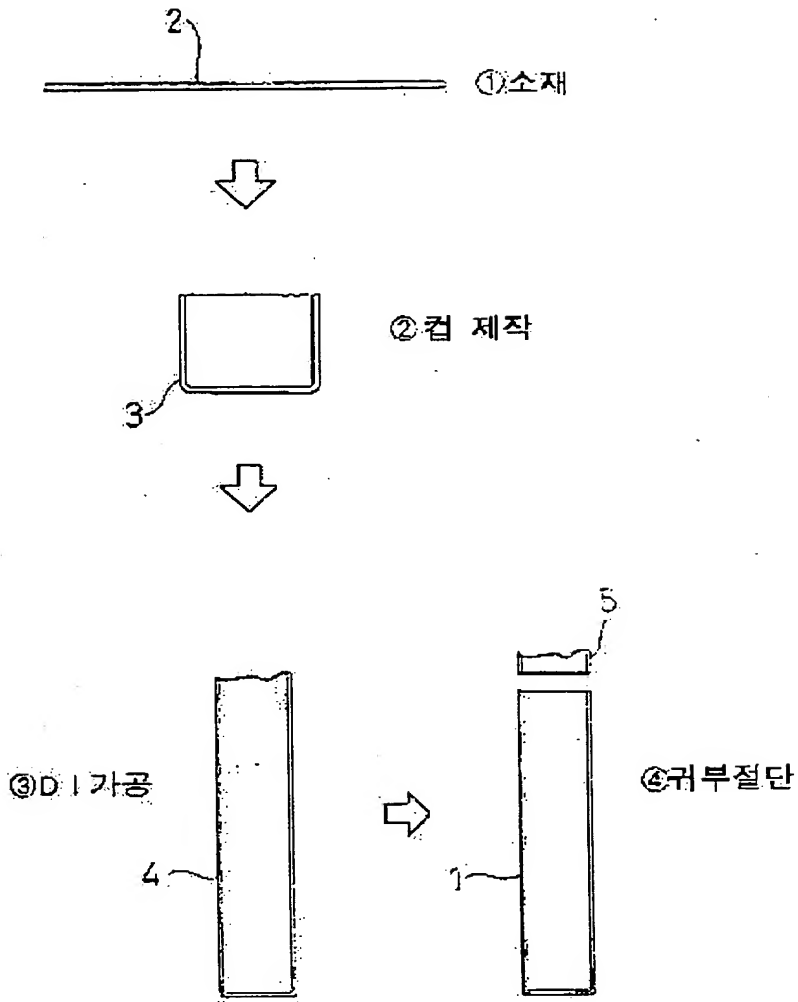
제 8항 또는 제 9항에 있어서,

아이머닝률이 30~80%의 범위가 되도록 연속적으로 아이머닝 가공하는 것을 특징으로 하는 전지의 제조방법.

도면

501





도면 3

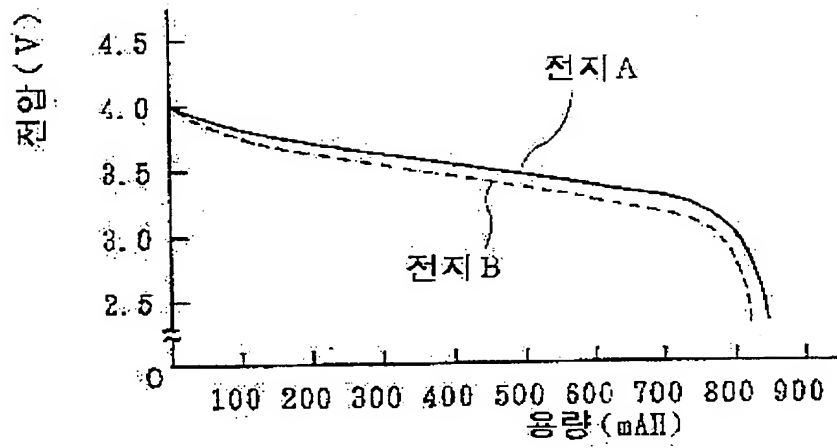
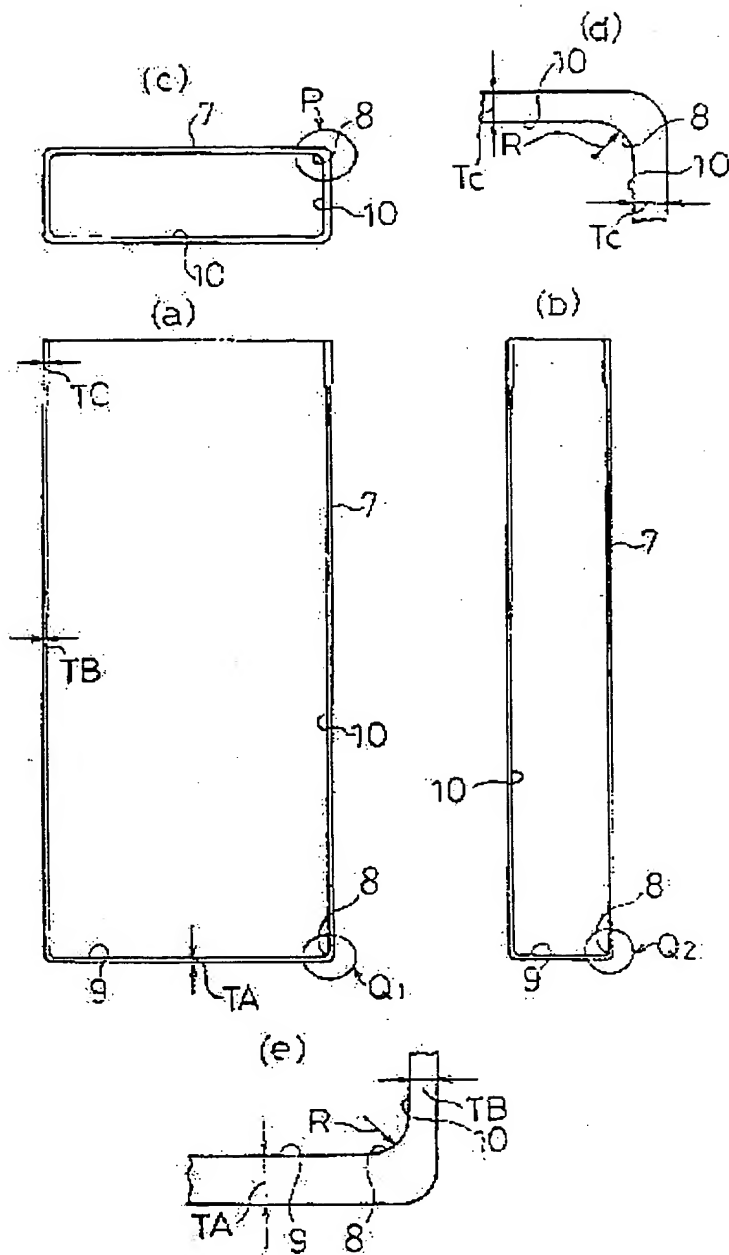


FIG. 4





PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

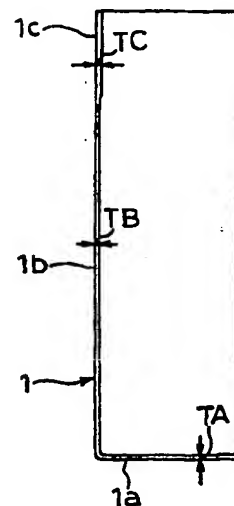
<p>(51) 国際特許分類6 H01M 2/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/13520</p> <p>(43) 国際公開日 1999年3月18日(18.03.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03942</p> <p>(22) 国際出願日 1998年9月2日(02.09.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/243120 1997年9月8日(08.09.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒571-0050 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 森脇良夫(MORIWAKI, Yoshio)(JP/JP) 岩瀬 彰(IWASE, Akira)(JP/JP) 北岡 進(KITAOKA, Susumu)(JP/JP) 飯田 守(IIDA, Mamoru)(JP/JP) 松本 功(MATSUMOTO, Isao)(JP/JP) 〒571-0050 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 Osaka, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 石原 勝(ISHIHARA, Masaru) 〒550-0003 大阪府大阪市西区京町堀一丁目13番2号 藤原ビル5階 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, ID, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54)Title: BATTERY AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(54)発明の名称 電池およびその製造方法

(57) Abstract

A battery formed by storing a generating element in a bottomed metal jar (1) of a cylindrical shape, a straight-sided shape, or a shape similar thereto having a ratio of a bottom wall thickness (TA) to a side wall thickness (TB) of 1.2-4.0 and comprising a material containing aluminum as a main component, wherein the metal jar (1) is preferably provided with an infinite number of shallow grooves, which extend at right angles to a bottom surface of the metal jar, and a nickel layer in and on an inner surface thereof, respectively, and the metal jar is formed by drawing and ironing (DI), whereby the mentioned value of the ratio of the bottom wall thickness (TA) to the side wall thickness (TB), which cannot be attained by a conventional metal jar (1) of this kind, can be obtained.



(57)要約

発電要素を金属外装缶（１）に収納した電池であって、その金属外装缶（１）が円筒形、角形、あるいはそれらに類似の形状を有する底厚（ＴＡ）／側厚（ＴＢ）が１．２～４．０の値を有する底金属缶であり、該金属外装缶（１）がアルミニウムを主体とする材料で構成される。

さらに、少なくとも金属外装缶（１）の電池内面側には無数の浅い底面に垂直な溝が形成されていること、さらに前記電池内面側にはニッケル層が配されたものであることが好ましい。この金属外装缶は絞りとしゴキによるＤＩ加工を施すことにより、アルミニウムを主体とする金属外装缶（１）を従来にない底厚（ＴＡ）／側厚（ＴＢ）の値、すなわち１．２～４．０の値にすることが可能である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイerland	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

明 細 書

電池およびその製造方法

5 技術分野

本発明は一次電池、二次電池などの電池に関するものであり、特に円筒形や角形の電池の金属外装缶（金属ケース）の改良に関するものである。

10 背景技術

近年、ポータブル機器の一層の普及に伴い、小型の一次電池および二次電池の需要が高まっている。一次電池としては、マンガン乾電池やアルカリマンガン乾電池、それにリチウム電池を主体にそれぞれの用途に応じて多用されている。また、二次電池としては、これまでアルカリ水溶液を電解液として用いるアルカリ蓄電池であるニッケル・カドミウム蓄電池、さらには水素吸蔵合金を負極に用いたニッケル・水素蓄電池が多く用いられてきたが、最近ではより軽量、高エネルギー密度を特徴とする有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池が急激に市場に進出してきた。

そして、ポータブル機器用小型二次電池を中心に、電池形状も従来からの代表的形状であった円筒形、コイン形に加え、近年では角形が増え始め、最近ではさらにペーパー状の薄形電池も登場しつつある状況である。

これらの電池に求められる性能の中で、最近の重要な傾向として、電池の高エネルギー密度化がある。電池のエネルギー密度には大きく二つの示し方がある。その一つは体積エネルギー密度（Wh/l）で、これは電池の小型化の指標として用いられる。もう一つは重量エネルギー密

度 (Wh/kg) で、これは電池の軽量化の指標として用いられる。

この、小型化や軽量化の指標である体積エネルギー密度や重量エネルギー密度の高い電池が市場からの要望で重要視され、各電池系共に電池のエネルギー密度の競争が熾烈である。

- 5 電池のエネルギー密度の高さを決めるのは、発電要素を構成する正極や負極の電池活物質が中心であるが、その他に電解質やセパレータも重要であり、現在これらの電池の高エネルギー密度化のための改良が非常に活発に行われている。

- 一方、これらの発電要素を収納する電池のケース、すなわち電池の外装缶の小型化、軽量化も従来見落としがちであったが、近年重要な問題として見直され、積極的な改善が図られている状況にある。電池の外装缶をより薄肉にできれば、従来と同一形状で薄肉にした部分に、より多くの電池活物質を収容することが可能となり、電池全体での体積エネルギー密度を向上させることができる。また、電池の外装缶をより比重
10 の軽い軽量な材料にできれば従来と同一形状で軽量化にした事により、電池全体の重量が低減でき、電池全体での重量エネルギー密度を向上させることができる。

- これまで、電池外装缶の体積エネルギー密度を向上する特筆すべき技術として、D I 工法の採用がある。従来鉄系の金属材料を用いて電池缶を作製するのにそれまで絞り加工が主として用いられていたが、最近
20 絞りとしごきの両方を用いたD I (drawingとironing) 工法が注目されている。従来の電池缶の製造方法としては、プレス機による深絞り工程を複数工程繰り返すことにより所定形状の電池缶を製作する工法(以下「絞り単独工法」と称す。)と、特公平7-99686
25 号公報などで知られている、プレス機による深絞り工程によってカップ状中間製品を製作した後、シゴキ機によるシゴキ工程によって前記カップ状中間製品から所定形状の円筒形の電池缶を製作する工法、いわゆる

「D I 工法」とが知られている。

「D I 工法」は「絞り単独工法」に比較し、工程数の削減による生産性の向上、缶側周壁の肉厚減少による軽量化及び容量アップ、応力腐食の低減等の長所があり、その利用率が高まってきている。そして従来は、上記製造方法において、電池缶の耐圧強度や封口部の強度を確保するため、電池缶素材として比較的高硬度のニッケルメッキ鋼板が用いられていた。このD I 工法の採用により外装缶の薄肉化が図られ、電池として約5%程度の体積エネルギー密度の向上が可能となったと言われている。

また、電池の外装缶をより比重の軽い軽量な材料に変える例として、従来の圧延鋼板（比重：約7.9 g/cc）に変え、より軽量化が可能なアルミニウム合金板（比重：約2.8 g/cc）を採用した角形リチウムイオン電池の外装缶が有名である。携帯電話用に電池の軽量化を図った結果、この場合も素材をアルミニウム合金に変更することにより、外装缶の軽量化が図られ、電池全体で約10%の重量エネルギー密度を向上させた例が知られている。そのアルミニウム外装缶による二次電池の一例は特開平8-329908号公報などに示されるものがある。なおこれまで、アルミニウムあるいはアルミニウム合金を用いた電池缶の作製法としては、インパクト加工、絞り加工が多用されていた。

また、これまでの実際に使用されている電池で全電池重量中の外装缶の占める重量比率としては、電池サイズによりややバラツキがあるが冷間圧延鋼板を用いたもので、円筒形のニッケル・水素蓄電池やリチウムイオン二次電池では10~20wt%程度であり、角形のニッケル・水素蓄電池やリチウムイオン二次電池ではこれが30~40wt%程度と約円筒形の二倍の値を有していた。最近、角形のリチウムイオン二次電池の外装缶材料にアルミニウムまたはアルミニウム合金を用いることにより、この値が20~30wt%に低減されている。

これらの電池のケース、すなわち電池の外装缶の小型化、軽量化の動きは以上のような電池のエネルギー密度の向上に対して有効であるが、一方で電池は、充電あるいは放電の反応において物質の変化を伴う化学反応を利用するものであり、使用においてエネルギー密度と共に重要で

5 無視できない性能として品質の信頼性および安全性がある。放電専用の一次電池においては、長期保存での容量確保や漏液防止、安定した放電特性などの品質の信頼性が不可欠である。充放電を繰り返す二次電池においては、一次電池で要求される特性に加えてサイクル寿命や安全性などの性能がさらに重要である。

- 10 従来、この電池の外装缶に関し、高エネルギー密度化と品質信頼性および安全性の両方を満足することが非常に困難な状況にあった。すなわち、電池の外装缶に関して高エネルギー密度化を図ろうとすると、電池の変形や異常事態には割れを生じて電解液が漏液するなどのトラブルを伴うことが多かった。一方、堅牢な外装缶にすると高エネルギー密度
- 15 化を犠牲にすることが多く、この二つのトレードオフの関係を改善する効果的な方法は見あたらなかった。

- 先に示した外装缶を製作する工法で、絞りとシゴキによるD I工法による方法が薄肉で軽量の電池の高エネルギー密度化と電池の品質信頼性および安全性の両方を比較的満足する優れた方法であったが、これに
- 20 関してもさらなる性能向上および品質信頼性および安全性の改善が求められていた。

- このような一次電池、二次電池の市場における電池の小型化、軽量化の要望は強く、より利便性を求められている。一方ではこれらの電池の品質信頼性および安全性は必要不可欠であり、従来は電池の小型化、軽
- 25 量化を可能とする電池のエネルギー密度向上と電池の品質信頼性および安全性の両方を満足することが不十分であった。

また、アルミニウム系金属材料で外装缶を製作する工法に関しては、

従来の方法では外装缶の薄肉化が不十分であり、結果的に電池の小型化、軽量化が十分ではなかった。

本発明は、上記の問題点を改善するもので、一次電池、二次電池に使用する円筒形や角形あるいはそれらに類似した形状の外装缶の小型化、
5 軽量化を図り電池としてのエネルギー密度を向上し、併せて電池の品質信頼性および安全性を満足する電池およびその製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

10 本発明は、発電要素を金属外装缶に収納した電池であって、その金属外装缶が円筒形、角形、あるいはそれらに類似の形状を有する底厚／側厚が1.2～4.0の値を有する有底金属缶であり、該金属外装缶がアルミニウムを主体とする金属材料、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料で構成されたことを特徴とする電池である。また、上記において
15 て少なくとも金属外装缶の電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝が形成されており、あるいは電池内面側に形成される前記溝の深さが0.5～10.0μmであることを特徴とする電池に係るものである。

また上記電池において、金属外装缶がアルミニウムを主体とする金属材料、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料で、少なくとも電池
20 内面もしくは外面のいずれかの側に30μm厚以下のニッケル層を配しているもので構成されたことを特徴とする電池である。

さらに本発明は、アルミニウムを主体とする金属材料板、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料板を有底筒状に絞り成形し、前記有底筒状に成形された缶の側部をシゴキ率（但しシゴキ率（％）は次の定義
25 とする。シゴキ率（％）＝（元の厚み－シゴキ後の厚み）×100／元の厚み）が10～80％の範囲になるように連続的にシゴキ加工（D1加工）しつつ、その電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝を形成した

円筒形、角形、あるいはそれらに類似の形状を有する底厚／側厚が 1.2～4.0 の値を有する有底の金属外装缶を作製し、これを用いて電池とする電池の製造方法である。この場合、アルミニウムを主体とする金属材料板、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料板で少なくとも電池内面もしくは外面のいずれかの側にニッケル層を配したものをを用いたものや、シゴキ率が 30～80% の範囲になるように連続的にシゴキ加工することが好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の実施例に用いた円筒形有底の金属外装缶の断面を示す図であり、図 2 は、上記金属外装缶の作製工程を示す工程図であり、図 3 は、本発明の実施例に用いた電池 A と比較例の電池 B の高率放電特性を比較する図であり、図 4 は、本発明の他の実施例に用いた角形有底の金属外装缶を示し、(a) は縦断正面図、(b) は縦断側面図、(c) は平面図、(d) は (c) において P で示す部分の拡大断面図、(e) は (a)、(b) において夫々 Q₁、Q₂ で示す部分の拡大断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の電池は、発電要素を金属外装缶に収納した電池であって、その金属外装缶が円筒形、角形、あるいはそれらに類似の形状を有する底厚／側厚が 1.2～4.0 の値を有する有底金属缶であり、該金属外装缶がアルミニウムを主体とする金属材料、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料で構成されたことを特徴とする電池である。従来アルミニウムを主体とする金属材料で構成された金属外装缶で円筒形、あるいはそれに類似の形状を有する底厚／側厚が 1.2～4.0 の値を有する金属外装缶による電池は見あたらなかった。角形、あるいはそれに類似の

形状を有する金属外装缶による電池はいくつかの例が知られているが、底厚／側厚についてはいずれも1.2未満であり、底厚／側厚が1.2～4.0の値を有す金属外装缶による電池は知られていなかった。本発明は特に金属外装缶を絞りとしゴキによるDI加工する事を特徴として
5 おり、これにより従来にない底厚／側厚の値を実現できる。本発明により初めてより薄肉で軽量の電池の高エネルギー密度化と電池の品質信頼性および安全性の両方を満足することができる。

また本発明の電池は、少なくとも金属外装缶の電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝、換言すれば、金属外装缶の側壁の電池内面側に金属
10 外装缶の軸方向に平行な無数の浅い溝が形成されていることを特徴とする電池である。この場合前記溝の深さは特に0.5～10.0 μ m程度が好ましい。従来の金属外装缶の電池内面側は比較的平坦な表面状態が形成されていたが、本発明の金属外装缶の電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝を形成することにより、発電要素である電極板と金属外装缶
15 との電気的な接触抵抗を著しく低減する効果を付加できる。

またこれらの電池において、金属外装缶がアルミニウムを主体とする金属材料、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料で、少なくともその電池内面もしくは外面のいずれかの側に30 μ m厚以下のニッケル層を配しているもので構成されたことを特徴とする電池である。この電
20 池内面側に30 μ m厚以下のニッケル層を配していることにより、素材のアルミニウムが電解液と直接接触することがなくなり、結果的に金属外装缶の耐食性が向上できる効果を付与できる。また、電池外面側に30 μ m厚以下のニッケル層を配していることにより、複数の電池を接続してパックを構成する際にリード接続の強度を向上させることができる。

25 また上記電池において、金属外装缶に使用する素材のアルミニウムを主体とする金属材料、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料のヴィッカース硬度を示すHV値に対し、金属外装缶成形後の金属外装缶の

側壁部のHV値が1.2倍以上の値を有するというものであり、金属外装缶の加工硬化値を限定している。

さらに上記電池において、金属外装缶の側壁部の肉厚に関し、電池封口部周辺の側厚が他の部分の側厚より少なくとも10～30%厚いことを特徴とするものである。これは、電池を使用する場合、電池内の圧力が上昇して耐圧強度的に一番の弱点が電池封口部周辺にあることに起因する。したがって、耐圧的に弱い電池封口部周辺の側厚を他の部分の側厚よりも少なくとも10～30%厚くすることにより密閉強度を維持することが可能となる。

- 10 さらに上記電池において、金属外装缶が角形、あるいはそれに類似の形状を有し、該金属外装缶の縦切断面、横切断面における電池内面側のコーナ一部が半径0.5mm以下の曲率形状であることを特徴とする。電池内面側のコーナ一部を半径0.5mm以下の曲率形状にすることにより、電池内の耐圧強度を高めつつ、かつ正極、負極、セパレータなどの発電要素をより無駄なく電池内に収容できる。

- 本発明の電池の製造方法は、アルミニウムを主体とする金属材料板、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料板を有底筒状に絞り成形し、前記有底筒状に成形された缶の側部をシゴキ率が10～80%の範囲になるように連続的にシゴキ加工しつつ、その電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝を形成した円筒形、角形、あるいはそれらに類似の形状を有する底厚/側厚が1.2～4.0の値を有する有底の金属外装缶を作製し、これを用いて電池とする電池の製造方法である。この場合、アルミニウムを主体とする金属材料板、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料板が、少なくとも電池内面もしくは外面のいずれかの側にニッケル層を配したもののから構成されるようにすると有効である。また、シゴキ率が特に30～80%の範囲になるように連続的にシゴキ加工するとさらに好ましい。
- 20
- 25

本発明の電池の製造方法は、アルミニウムを主体とする金属材料板、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料板を高いシゴキ率によって底厚／側厚が1．2～4．0の値を有する有底の金属外装缶を作製できる効果を有す。

5 次に、本発明の具体例を説明する。

(実施例1)

本発明の実施例1として、金属外装缶材料がアルミニウムを主体とする合金材料で、少なくとも金属外装缶の電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝が形成されている円筒形のリチウムイオン二次電池について
10 説明する。

まずこの電池に用いた金属外装缶を、図1、図2を参照して説明する。アルミニウムを主体とする合金材料としては非熱処理型合金の展伸材であるAl-Mn系合金(3000系)の中から3003合金を選んだ。3003合金の厚さ0．5mmの板2をまず円形にくり抜き、その後プレスにより絞り加工し外径21．5mm、高さ15．5mmの有底金属
15 缶カップ3を作製した。このカップの状態では、素材と比べて底厚、側厚ともあまり変化は認められない。

さらにこの有底金属缶カップ3をDI金型に導入し、連続的にシゴキ加工することにより外径13．8mm、高さ54．0mmのDI有底金属
20 缶4を作製した。この状態では金属缶の側上部(耳部)5は平坦でなく加工により多少いびつな形状になっているので、側上部5を切断することにより外径13．8mm、高さ49．0mmのDI有底金属缶、すなわち金属外装缶1とした。この有底の金属外装缶1の断面図を図1に示す。

25 図1に示したこの金属外装缶1の底壁1aの厚み、すなわち底厚(TA)は0．5mm、側壁1bの厚み、すなわち側厚(TB)は0．35mmになっておりシゴキ率としては30%である。また、底厚(TA

側厚 (TB) = 1.43 の値である。なお、ここで示した側厚 (TB) は金属外装缶 1 の中間高さにおける側厚であり側厚の平均的な値を示すものである。一方金属外装缶の中で封口周辺部 1c である上部の開口部より 5 mm 下がった位置での側厚 (これを封口部周辺側厚という、
5 TC) について示す。封口部周辺側厚 (TC) は封口強度を向上する目的で中間部の側厚 (TB) よりも約 11% 厚い 0.39 mm となるように金属外装缶 1 を製作した。

この金属外装缶の加工前の 3003 合金板のウィッカース硬度を示す HV 値が 30 であり、金属外装缶成形後の側壁 1b の HV 値は 71 であり、DI 加工により HV 値が 2.37 倍に向上した。
10

本発明は、この連続的にシゴキ加工する DI 缶作製過程で、電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝を形成させている。この電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝は DI 缶作製過程での金型の引っ掻き傷である。この引っ掻き傷はアルミナ等の比較的硬い粒子が DI 加工時に介在
15 すると生じ易い。そのため、強制的にアルミナ粉末を有底金属缶カップの内面側表面に分散させ DI 加工により無数の浅い底面に垂直な溝を形成しやすくした。

DI 加工した有底の金属外装缶の電池内面側の表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、きれいに無数の浅い底面に垂直な溝が形成されていることを確認した。この場合前記溝の深さは特に 0.5 ~ 3 μ m 程度であった。このようにして、本発明の電池に用いる金属外装缶の作製は完了した。
20

次に上記によって作製した金属外装缶を用いて円筒形のリチウムイオン二次電池を作製した。まず発電要素である正極とセパレータ、負極を準備した。正極は LiCoO_2 、アセチレンブラックよりなる導電剤、
25 フッ素樹脂結着剤などをペースト状に混合し、アルミニウム箔基板に塗着し、乾燥、加圧、切断により所定の寸法に成形し電極とした。なお、

この正極板は電池の金属外装缶と直接接触させるために正極のアルミニウム箔基板だけでなる部分を設けた。セパレータは厚さが0.027 mmのポリエチレン微多孔膜を用いた。負極は球状の黒鉛にスチレンブタジエンラバー（SBR）結着剤とカルボキシメチルセルロース（CMC

5) 増粘剤などを添加しペースト状とし、銅箔基板に塗着し、乾燥、加圧、切断により所定の寸法に成形し電極とした。

次に正極と負極をセパレータを介在させて渦巻き状に巻回し、先の金属外装缶に収納した。この場合渦巻き状に巻回した最外周部分は正極のアルミニウム箔基板だけでなる部分であり、金属外装缶の正極端子と
10 正極板とが直接電氣的に接続されている。また、密閉電池のキャップ部である負極端子と負極板との接続をニッケルリード片で行った。

電解液としては、エチレンカーボネート（EC）—ジエチルカーボネート（DEC）をモル比で1：3の割合に配合したものに1 mol/lの割合で六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を溶解して電解液とした。
15 た。この電解液を電池内に注液し、通常のレーザ封口により金属外装缶と封口キャップを封口し密閉電池とした。この電池は、直径が14 mm、高さ50 mmの円筒形単三（AA）サイズである。電池の容量は600 mAhを有する。この電池は本実施例の電池として電池Aとする。

この本実施例の電池Aと性能比較を行うために比較例として電池B
20 の作製と評価を試みた。電池Bの本実施例の電池Aと異なる点は、金属外装缶の構成が異なっている点である。

すなわち、電池Bは3003合金の厚さ0.5 mmの板を使用した点では電池Aと同様であるが、缶の製作を絞り単独工法によっており、この絞り缶による有底の金属外装缶の底厚は0.5 mmであるが、側厚
25 は0.43 mmであり、この場合の底厚/側厚=1.16の値である。また、電池Bの金属外装缶の電池内面側は無数の浅い底面に垂直な溝を形成しておらず比較的平坦であった。

この二つの電池 A、B の特性を比較すると次のような事が言えた。第一に、金属外装缶の側厚が電池 A に比べて電池 B は 0.08 mm 厚くなり、その結果、電池の発電要素を収納する有効体積が電池 A に比べて約 2.5 % 減少し、電池 B の電池容量は 585 mAh になり、体積エネルギー密度としても約 2.5 % 減少するものになった。

第二に、高率放電特性に違いが認められた。図 3 に 20℃ での高率 (1 C mA) 放電での特性比較図を示す。図 3 に見られるように中間放電電圧で 1 C mA で約 30 ~ 50 mV 電池 B は電池 A より放電電圧が低く、この結果は実際の電池の使用で起こる高率放電状態に大きな問題となることを示している。近年これらのリチウムイオン二次電池においては、実使用での高率放電特性が重要視されており、定 W 放電で電圧低下が大きいことはかなり大きな問題である。この点、本実施例の電池 A は、金属外装缶の電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝が形成されていることにより高率放電時の放電電圧の低下を抑制する効果があることが確認された。

上記の電池のエネルギー密度の点、高率放電の点で本実施例の電池 A は比較例の電池 B より優れた性能を有することが確認できた。その他の評価においては二つの電池で顕著な差異は認められなかった。

この事により、本発明は有底の金属外装缶として従来多用されていた鉄系の鋼板などに比べれば、金属外装缶自体の重量が軽くなり、電池の重量エネルギー密度が大幅に向上することが可能になる。また、底厚 / 側厚の値を上げることにより、素材の加工硬化を促進できより薄型でも高強度化が図れることも解った。これらにより、本発明のものは目的とした電池の高エネルギー密度と高信頼性について、その両立が図れる電池であった。

(実施例 2)

次に本発明の実施例 2 として、金属外装缶材料がアルミニウムを主

体とする合金材料で、少なくとも金属外装缶の電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝が形成されており、かつその電池内面側にはニッケル層が配されたもので構成した角形のリチウムイオン二次電池について説明する。

- 5 電池に用いた金属外装缶は、アルミニウムを主体とする合金材料として、非熱処理型合金の展伸材であるAl-Mn系合金（3000系）の中から3003合金を選んだ。3003合金の厚さ0.6mmの板の両面に5μmの厚さのニッケルメッキが施された板をプレスにより絞り加工し有底金属缶カップを作製した。このカップの状態では、素材と比べて底厚、側厚ともあまり変化は認められない。

- さらにこの有底金属缶カップをD I金型に導入し、連続的にシゴキ加工することにより幅22mm、高さ52mm、厚さ8mmの外径寸法を有するD I有底金属缶を作製した。この状態では金属缶の側上部（耳部）は平坦でなく加工により多少いびつな形状になっているので、側上部を切断することにより高さ48mmの有底の金属外装缶とした。図4に示すように、この金属外装缶7の底厚（TA）は0.6mm、側厚（TB）は0.45mmになっておりシゴキ率としては25%である。また、底厚／側厚＝1.33の値である。なお、ここで示した側厚（TB）は金属外装缶7の中間高さにおける側厚であり側厚の平均的な値を示すものである。

- 一方金属外装缶7の中で封口周辺部である上部の開口部より5mm下がった位置での側厚（これを封口部周辺側厚という、TC）について示す。封口部周辺側厚（TC）は封口強度を向上する目的で中間部の側厚（TB）よりも約11%厚い0.5mmとなるように金属外装缶7を作製した。

この金属外装缶7の加工前の3003合金板のヴィッカース硬度を示すHV値が30であり、金属外装缶成形後の側壁部のHV値は58であ

り、D I 加工によりH V 値が1. 9 3 倍に向上した。

またこの連続的にシゴキ加工するD I 缶作製過程で、電池内面側に
無数の浅い溝を、金属外装缶7の軸方向に平行な方向、すなわち底面に
垂直な方向に形成させた。また、D I 缶作製過程で金型により電池内面
5 側のコーナー部8、すなわち底面9と側面10に存在するコーナー部、
側面10と側面10に存在するコーナー部を曲率形状としての曲率半径
Rを0. 4 mmとした。通常、角形電池においてこの曲率半径Rの値は
大きい方が内圧強度的には有効であるが、限られた有効体積の中で内圧
強度を有効に保持し、かつ発電要素等を有効に收容するためには曲率半
10 径Rが0. 5 mm以下の曲率形状を有したものであることが重要であり、
本実施例においては図4に示すようにこれらのコーナー部8の曲率半径
のRを0. 4 mmとした。これにより、金属外装缶の薄肉化を図っても
電池内の耐圧強度を維持することが可能になった。

次に上記によって作製した金属外装缶を用いて角形のリチウムイオン
15 二次電池を作製した。まず発電要素である正極とセパレータ、負極を準備した。正極は LiCoO_2 、アセチレンブラックよりなる導電剤、フッ素樹脂結着剤などをペースト状に混合し、アルミニウム箔基板に塗着し、乾燥、加圧、切断により所定の寸法に成形し電極とした。なお、この正極板は電池の正極端子と接続が可能となるようにリードを取り付け
20 た。セパレータは厚さが0. 027 mmのポリエチレン微多孔膜を用いた。負極は球状の黒鉛にスチレンブタジエンラバー(SBR)結着剤とカルボキシメチルセルロース(CMC)増粘剤などを添加しペースト状とし、銅箔基板に塗着し、乾燥、加圧、切断により所定の寸法に成形し電極とした。なお、この負極板は電池の金属外装缶と直接接触させるため
25 に負極の銅箔基板だけでなる部分を設けた。

次に正極と負極をセパレータを介在させて渦巻き状に巻回し、先の金属外装缶に収納した。この場合渦巻き状に巻回した最外周部分は負極

の銅箔基板だけでなる部分であり、金属外装缶の負極端子と負極板とが直接電氣的に接続されている。また、密閉電池のキャップ部である正極端子と正極板との接続をアルミニウムリード片で行った。電解液としては、エチレンカーボネート（EC）－ジエチルカーボネート（DEC）をモル比で1：3の割合に配合したものに1mol/lの割合で六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を溶解して電解液とした。この電解液を電池内に注液し、通常のレーザ封口により金属外装缶と封口キャップを封口し密閉電池とした。この電池は、幅22mm、高さ48mm、厚さ8mmの角形形状で、電池重量が約18gである。電池の容量は600mAhを有する。この電池は本発明の電池として電池Cとする。

なお、本実施例は、先の実施例1とは金属外装缶の極性が異なっている。先の実施例1において金属外装缶は正極として正極板と接続したが、本実施例においては、金属外装缶は負極として負極板と接続している。

この本実施例の電池Cと性能比較を行うために比較例として電池D、Eの作製と評価を試みた。電池D、Eの本実施例の電池Cと異なる点は、金属外装缶の構成が異なっている点である。すなわち、電池Dは3003合金の厚さ0.6mmの板の表面をニッケルメッキをしないで直接有底の金属外装缶に加工したものであり、電池Eは3003合金の厚さ0.6mmの板の表面を約1μmの厚さのニッケルメッキを施した板を有底の金属外装缶に加工したものである点が本実施例の電池Cと異なっている。なお、電池D、Eの金属外装缶の形状は本実施例の電池Cと同様であり、またいずれも連続的にシゴキ加工するDI缶作製過程で、電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝を形成させた点でも共通している。

従来からこのリチウムイオン二次電池分野で、負極に黒鉛を使用した電極で、負極に接する金属外装缶がアルミニウム、あるいはアルミニウム合金材料の組み合わせでは、電池の充電反応で、リチウムイオンがある電位以下の状態では黒鉛と反応するのではなく金属外装缶であるアル

ミニウムと反応することは良く知られている。このような反応により、金属外装缶であるアルミニウムはリチウムと化合物を形成しボロボロに崩れること、またアルミニウムと反応したリチウムは安定化してしまい、放電できにくくなることは容易に想像でき、結果的に電池としての性能
5 が出なくなることが事前に予想された。

このことを電池C、D、Eを用いて、実際に充放電反応をさせることにより調べた。各電池の充電は、20℃で4.2Vまで最高0.5Aの定電圧定電流充電を、放電は20℃で120mAの定電流放電を終止電圧3Vまで行った。この充電と放電を繰り返し行い電池のサイクル寿命を評価した。
10

その結果、本実施例の電池Cは評価した500サイクルまでの寿命試験の結果極めて安定した性能を示した。これに対して電池Dは、1サイクル目の放電で電池Cに対する放電容量比率で約40%しか放電できず、同2サイクル目の放電、同3サイクル目の放電で15%、3%とさらに
15 激減し全く使用できる電池ではなかった。一方、電池Eは、1サイクル目の放電で電池Cに対する放電容量比率で約95%放電したが、同2サイクル目の放電、同3サイクル目の放電で89%、83%とサイクルの進行と共に放電容量が低下し、約15サイクルで放電容量が全くゼロに等しくなった。なお、これらの電池においては、電池Dが5サイクルで、
20 電池Eが19サイクルで共に電解液が漏液し金属外装缶が破損した。

なお、電池Eは3003合金の厚さ0.6mmの板の表面を約1μmの厚さのニッケルメッキを施した板を有底の金属外装缶として使用したが、この金属外装缶の電池構成前の表面観察を行った結果、表面のニッケルメッキ層が薄すぎるため、各部にニッケルのピンホールが認めら
25 れた。電池Eの容量低下や金属外装缶の破損は、このピンホールによってリチウムイオンが金属外装缶であるアルミニウムと直接反応して生じたものと推定できる。

以上の結果から、リチウムイオン二次電池としてアルミニウムによる金属外装缶が負極として負極板と接続した構成である電池においては、その電池内面側にはニッケル層が配されたもので構成することが必要である。そして、そのニッケル層の厚みは、電解液と金属外装缶のアルミニウムがピンホールなども含めて直接接触しない厚みが必要であり、3
5 ～5 μm 以上が必要と考えられる。

以上が本発明の実施例であるが、上記実施例で説明が不十分な点について以下に補足説明する。

本発明においてアルミニウムを主体とする金属外装缶の底厚／側厚について、1.2～4.0と規定している。この値は小型軽量化のためにはより高い値を有することが望ましいが、高い値にすると品質の信頼性、安全性の懸念が生じ、いくつかの試験結果より4.0までの範囲が良好とした。また、この値が1.2未満では電池の高エネルギー密度化の効果が不十分である。なお、ここで用いるアルミニウムを主体とする材料
10 に関しては、実施例では非熱処理型合金の展伸材であるAl-Mn系合金(3000系)の中から3003合金を選んだが、本発明において純アルミニウム(JIS1000番台)あるいはアルミニウムの合金(JIS3000、4000番台等)として知られている種々のアルミニウム材料が使用できる。

20 次に、本発明は電池用金属外装缶の電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝を形成することを特徴とするが、この溝の深さは0.5～10 μm であることが望ましい。

また、アルミニウムを主体とする金属外装缶の電池内面側に30 μm 以下のニッケル層を配することも有効である。これは金属外装缶のアルミニウムが直接電池内の電解液と接触する構造では耐食性の観点から不
25 都合な電池系もあり、このような電池系において電池内面側に3～5 μm 以上、30 μm 以下のニッケル層を配することで耐食性の問題が解決

でき、軽量なアルミニウムを使用できる効果が発揮できる。また、アルミニウムを主体とする金属外装缶の電池外面側に $30\mu\text{m}$ 以下のニッケル層を配することも有効である。これにより、複数の電池を接続してパックを構成する際にリード接続の強度を向上させることができる。

- 5 さらに、金属外装缶の側壁部の肉厚に関し、電池封口部周辺の側厚（TC）が他の部分の側厚（TB）よりも少なくとも $10\sim 30\%$ 以上厚くしていると本発明の効果を一層強調することが可能である。これは、金属外装缶の側厚をかなり薄くしても電池内の耐圧強度は比較的良好に保持できる。むしろこれらの電池で耐圧強度的に問題が生ずるのは電池
- 10 封口部周辺にある。この耐圧強度的に問題のある電池封口部周辺の耐圧強度を改善するためには電池封口部周辺の側厚（TC）を他の部分の側厚（TB）よりも厚くすることが効果的であり、少なくとも $10\sim 30\%$ 以上厚くすることにより、金属外装缶全体としては薄肉化を図りつつ、耐圧強度的に重要な電池封口部周辺の側厚は必要な肉厚を確保して全体
- 15 としてのバランスを向上させることが可能となる。

- また、今後電池の高エネルギー密度化につれて、電池サイズが徐々に小型化、薄型化の方向になりつつある。その場合、金属外装缶の側壁部の厚みは出来るだけ薄くなることが望まれており、本発明のDI工法においては、このようなニーズへの技術的な対応が可能である。従来のイ
- 20 ンパクト工法、およびトランスファー絞り工法では限界である薄肉の側厚も可能であるとの結果を得ている。これにより、金属外装缶の側壁部の厚みを従来にないレベルにまで低減し、一層の電池の高エネルギー密度化を実現できる。

- 先の実施例では円筒形および角形のリチウムイオン二次電池の例で示
- 25 したが、本発明はその他に例えばアルカリマンガン乾電池などの一次電池やリチウム一次電池、ポリマーリチウム電池、さらにはアルカリ蓄電池であるニッケル・カドミウム蓄電池やニッケル・水素蓄電池などへの

適応も可能で、発電要素を金属外装缶に収納した電池であって、前記金属外装缶が円筒形、角形、あるいはそれらに類似の形状を有する一次電池、二次電池に使用することができる。

5 産業上の利用可能性

以上のように本発明によれば、アルミニウムを主体とする金属外装缶の底厚／側厚の値を従来にない高いものにすることが出来る。これにより、従来の電池の課題であった、比較的安価で、電池の高エネルギー密度化と高信頼性・安全性の両立が図れる電池を提供できるので、電池サ

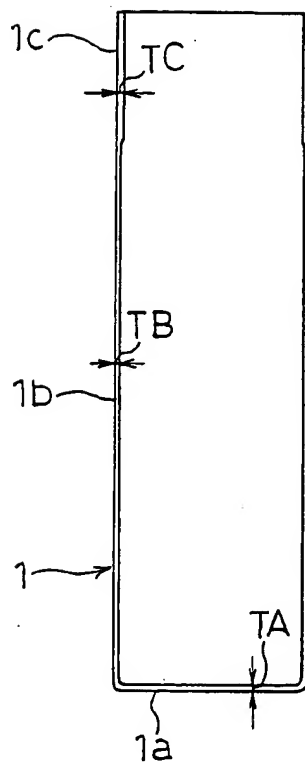
10 イズの小型化、薄型化のニーズへの技術的な対応として有用である。

請 求 の 範 囲

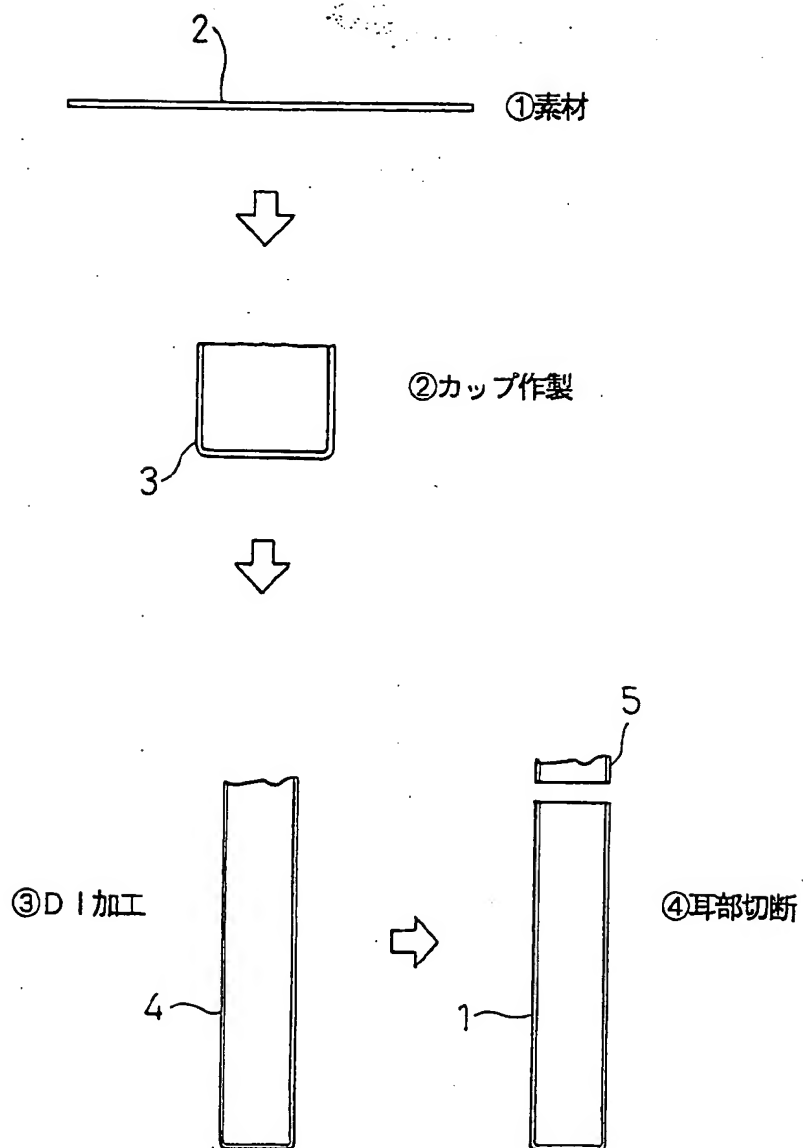
1. 発電要素を金属外装缶(1)に収納した電池であって、その金属外装缶(1)が円筒形、角形、あるいはそれらに類似の形状を有する底厚
5 (TA)／側厚(TB)が1.2～4.0の値を有する底金属缶であり、
該金属外装缶(1)がアルミニウムを主体とする金属材料、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料で構成されたことを特徴とする電池。
2. 少なくとも金属外装缶(1)の電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝が形成されていることを特徴とする請求項1記載の電池。
- 10 3. 電池内面側に形成される無数の浅い底面に垂直な溝の深さが0.5～10.0 μ mである請求項2記載の電池。
4. 金属外装缶(1)がアルミニウムを主体とする金属材料、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料で、少なくともその電池内面もしくは外面のいずれかの側に30 μ m厚以下のニッケル層を配しているもの
15 で構成されたことを特徴とする請求項1記載の電池。
5. 金属外装缶(1)に使用する素材のアルミニウムを主体とする金属材料、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料のヴィッカース硬度を示すHV値に対し、金属外装缶成形後の金属外装缶(1)の側壁部(1b)のHV値が1.2倍以上の値を有する請求項1記載の電池。
- 20 6. 金属外装缶(1)の側壁部(1b)の肉厚(TB)に関し、電池封口部周辺(1c)の側厚(TC)が他の部分の側厚(TB)より少なくとも10～30%厚いことを特徴とする請求項1記載の電池。
7. 金属外装缶(1)が角形、あるいはそれに類似の形状を有し、該金属外装缶(1)の縦切断面、横切断面における電池内面側のコーナー部
25 (8)が半径0.5mm以下の曲率形状(R)であることを特徴とする請求項1記載の電池。
8. アルミニウムを主体とする金属材料板(2)、もしくはアルミニウ

- ムを主体とする合金材料板（２）を有底筒状（３）に絞り成形し、前記有底筒状に成形された缶（４）の側部をシゴキ率が１０～８０％の範囲になるように連続的にシゴキ加工しつつ、その電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝を形成した円筒形、角形、あるいはそれらに類似の形状
- 5 有する底厚（ＴＡ）／側厚（ＴＢ）が１．２～４．０の値を有する有底の金属外装缶（１）を作製し、これを用いて電池とする電池の製造方法。
9. アルミニウムを主体とする金属材料板（２）、もしくはアルミニウムを主体とする合金材料板（２）で、少なくとも電池内面もしくは外面のいずれかの側にニッケル層を配したものを用いた請求項８記載の電池
- 10 の製造方法。
10. シゴキ率が３０～８０％の範囲になるように連続的にシゴキ加工する請求項８または９記載の電池の製造方法。

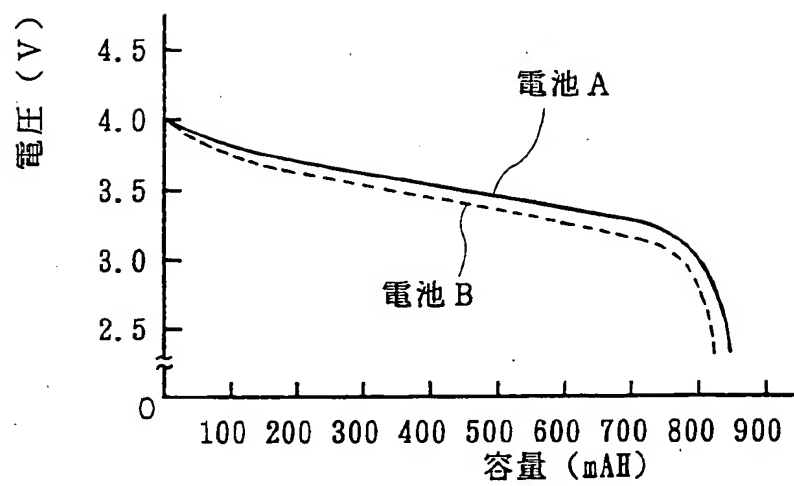
第1図



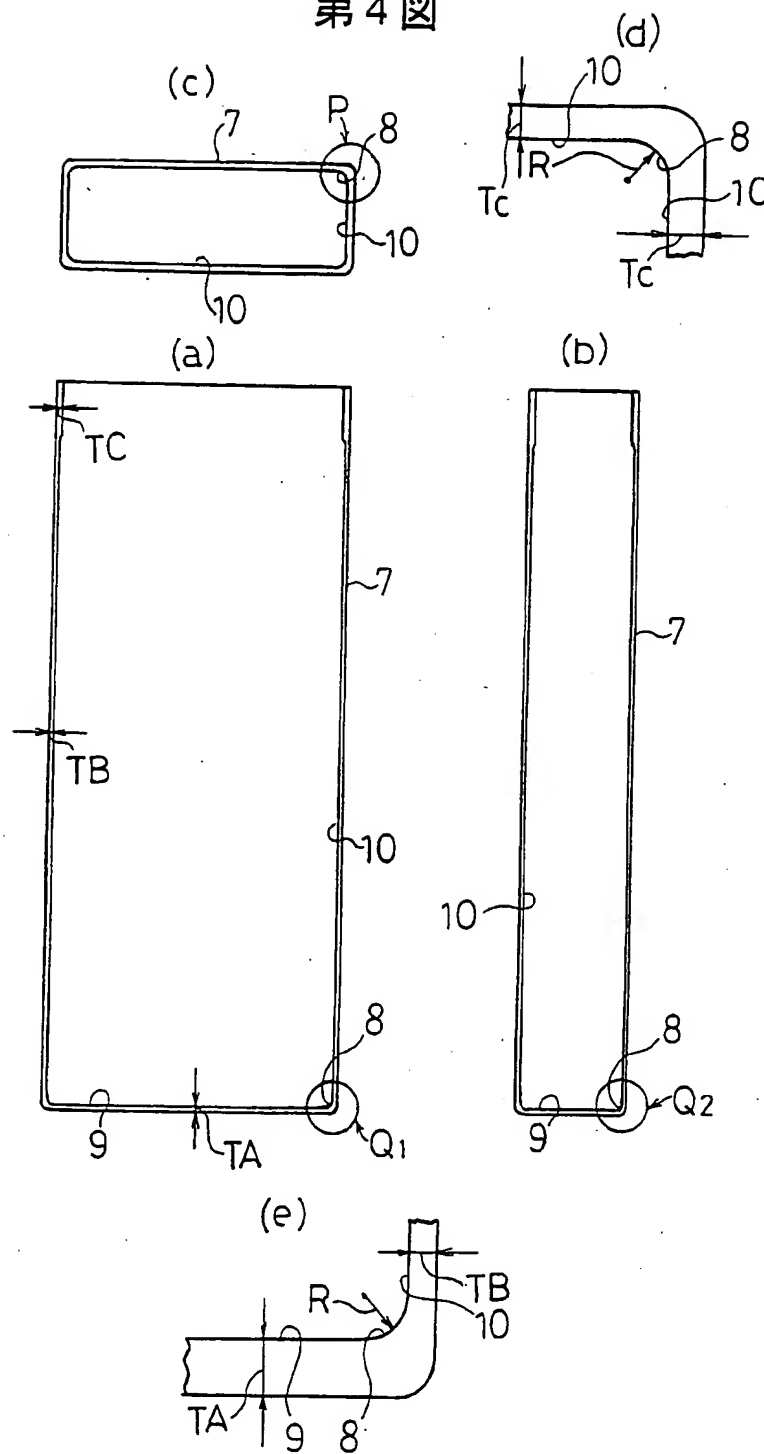
第 2 図



第 3 図



第4図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ H01M2/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ H01M2/02, B21D51/26		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-99686, B2 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 October, 1995 (25. 10. 95), Claims ; page 2, right column, lines 18 to 22, 35 to 37 ; page 3, left column, lines 22 to 25 (Family: none)	1-10
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 131532/1986 (Laid-open No. 37066/1988) (FDK Corp.), 10 March, 1988 (10. 03. 88), Fig. 1 (Family: none)	1-10
Y	JP, 8-255598, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 1 October, 1996 (01. 10. 96), Claims ; page 3, left column, lines 15 to 22 & EP, 732758, A1 & US, 5787752, A	5, 8, 10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 13 October, 1998 (13. 10. 98)		Date of mailing of the international search report 27 October, 1998 (27. 10. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03942

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-162074, A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 21 June, 1996 (21. 06. 96), Claims ; page 3, left column, line 44 to right column, line 19 (Family: none)	7
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 59056/1989 (Laid-open No. 150660/1990) (FDK Corp.), 27 December, 1990 (27. 12. 90), Fig. 1 (Family: none)	6

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/03942

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
IntCl[°] H01M2/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
IntCl[°] H01M2/02
B21D51/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1998年
日本国登録実用新案公報 1994-1998年
日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 7-99686, B2 (松下電器産業株式会社), 25, 10月, 1995 (25, 10, 95)、特許請求の範囲、2頁右欄18~22行、35-37行3頁左欄22-25行 (ファミリーなし)	1-10
Y	日本国実用新案登録出願61-131532号 (日本国実用新案登録出願公開63-37066号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (富士電気化学株式会社) 10, 3月, 1988 (10, 3, 88) 第1図 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 10. 98

国際調査報告の発送日

27 10.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 武

4K 9270

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 8-255598, A (松下電器産業株式会社), 1, 10月, 1996 (01. 10. 96)、特許請求の範囲、3頁左欄15-22行&EP, 732 758, A1&US, 5787752, A	5, 8, 10
Y	J P, 8-162074, A (東芝電池株式会社), 21, 6月, 1996 (21. 06. 96)、特許請求の範囲、3頁左欄44行~右欄19行 (ファミリーなし)	7
Y	日本国実用新案登録出願1-59056号 (日本国実用新案登録出願公開2-150660号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (富士電気化学株式会社) 27. 12月, 1990 (27, 12, 90) 第1図 (ファミリーなし)	6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.